

# **Präparation und Eigenschaften monolithisch gesinterter Silizium p-n Übergänge für thermoelektrische Anwendungen**

**Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften  
Abteilung Elektrotechnik und Informationstechnik  
der Universität Duisburg-Essen**

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
genehmigte Dissertation

von

André Becker

aus

Berlin

Gutachter: Prof. Dr. Roland Schmechel

Gutachter: Prof. Dr. Gerd Bacher

Tag der mündlichen Prüfung: 20.03.2013





*“Die Wissenschaft hat keine moralische Dimension.  
Sie ist wie ein Messer. Wenn man es einem Chirur-  
gen und einem Mörder gibt, gebraucht es jeder auf  
seine Weise.”*

Wernher von Braun

---

## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Anwendung eines stromunterstützten Sinterverfahrens zur Herstellung thermoelektrischer Bauteile (Current-Activated Pressure-Assisted Densification -CAPAD-, auch Spark-Plasma-Sinterverfahren -SPS- genannt). Während bisher Stromsintern nur zur Erzeugung thermoelektrischer Materialien verwendet wird, die in weiteren Arbeitsschritten zu thermoelektrischen Elementen oder Bauteilen weiterverarbeitet werden, wird hier als besondere Idee die monolithische Integration eines p-n-Übergangs direkt während des Sintervorgangs verfolgt. Dies dient dem Ziel die schwierige elektrische Kontaktierung an der Heißseite des herkömmlichen Generators zu umgehen. Das neue Konzept ist bisher nur theoretisch diskutiert.

Die zugrunde liegende Idee ist die, dass ein Temperaturgradient entlang des p-n-Übergangs verläuft, sodass einerseits eine Thermodiffusion auf der Grundlage des Seebeck-Effektes der jeweiligen Majoritätsladungsträger erfolgt, andererseits Ladungsträger im p-n-Übergang thermisch generiert und getrennt werden.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Fragestellung inwieweit p-n-Übergänge für die thermoelektrische Energieumwandlung genutzt werden können.

Die Studie wird an p-n-Übergängen aus versinterten nanokristallinem Silizium durchgeführt. Für die Dotierung wird Bor und Phosphor verwendet, wobei die Partikelsynthese in einem Plasmareaktor bzw. einem Heißwandreaktor stattfindet.

Die unterschiedlich dotierten Pulver werden in einem Graphittiegel zu gleichen Anteilen in zwei Lagen übereinander geschichtet. Durch einen Stromsinterprozess wird die Pulverschüttung in eine feste Struktur überführt, wobei ein elektrischer Strom durch die Pulverschüttung geleitet wird. Der Prozess findet bei 1150 °C statt, wobei Ströme in der Größenordnung von 0.1 bis 1 kA fließen.

Der Einfluss des Peltier-Effektes auf die Wärmeverteilung in der Probe beim Strom-

---

sinterprozess wird experimentell und theoretisch herausgearbeitet und analysiert. Es zeigt sich, dass aufgrund der hohen elektrischen Ströme, der Peltier-Effekt einen dominanten Einfluss auf die Temperaturverteilung in der Probe hat und sich damit auch auf die Homogenität der physikalischen Eigenschaften der Probe auswirkt.

Mit Hilfe einer orts aufgelöste Messung des Seebeck-Koeffizienten über dem p-n Übergang wird der Übergangsbereich zwischen den unterschiedlich dotierten Area-len analysiert und ein Modell der Ladungsträgerverteilung unter Berücksichtigung des Sinterprozesses erarbeitet. Die Untersuchungen kommen zu dem Schluss, dass während des Sinterprozesses benachbarte unterschiedlich dotierte Partikel miteinander verschmelzen, wobei es zu einer Kompensation von Ladungsträgern kommt.

Die thermoelektrischen Eigenschaften des p-n Übergangs wird mit Hilfe einfacher Ersatzschaltbilder untersucht und mit einem eigens gebauten Messplatz überprüft. In einem beschränkten Temperaturbereich von 30 bis 90 °C wird eine elektrische Spannung am kalten Ende des p-n Überganges gemessen. Der Betrag der gemessenen Spannung ist linear zur angelegten Temperaturdifferenz. Durch eine Metallisierung am warmen Ende kann die Thermospannung verbessert werden.

Abschließend wird mit den gesammelten Erfahrungen ein Demonstrator gebaut und dessen Funktion nachgewiesen.

---

## Abstract

The presented work deals with the application of a current assisted sintering process to prepare a thermoelectric device (Current-Activated Pressure-Assisted Densification -CAPAD-, also known as Spark Plasma Sintering -SPS). So far CAPAD has been used to produce thermoelectric materials which were processed in additional steps to thermoelectric devices. In this work, the discussed idea is based on a monolithic concept including a p-n junction which is directly processed during the sintering. The idea is motivated in order to avoid complicated electrical contacts at the hot side of a conventional thermoelectric generator. The concept has been discussed in literature theoretically only.

The main idea is to use a temperature gradient along the p-n junction in order to achieve thermodiffusion of the majority charge carriers on the basis of the Seebeck effect. On the other hand, thermally generated charges might be separated inside the space charge region.

In the study, nanocrystalline silicon is used to accomplish experiments. The silicon nanoparticles were synthesized separately in a microwave plasma reactor and a hot wall reactor using boron and phosphorous for p and n-doping. Before sintering, the different kinds of powder were stacked into a graphite crucible. To produce the p-n junction a double layer system of the p-doped and the n-doped powder is created. Using a current-activated pressure-assisted densification process the powder is transformed into a bulk material with a p-n junction. During the process the electric current flows through the powder. The process runs at a temperature of 1050 °C. The electric current ranges from 0.1 kA to 1 kA. The influence of the Peltier effect on the heat distribution of the sample is analyzed theoretically and experimentally. Due to the high electric current, the Peltier effect has a major impact on the temperature distribution. Therefore, the Peltier effect affects the

---

homogeneity and the physical properties of the sample.

Seebeck microscopy allows the analysis of the transition of the differently doped regimes. A model, considering the sintering process, which describes the charge carrier distribution across the junction will be presented. The investigations conclude with the idea, that heated particles melt, intermix and solidify. Thus, new particles are formed. While the neighbouring particles are melted, dopants of the different particles mix and compensate for each other. Therefore the charge carrier concentration of the new formed particle is the average of the former particles.

The thermoelectric properties of the p-n junctions will be studied with simple equivalent circuits. They will be validated with a self-made measurement setup. In a small temperature interval ranging from 30 to 90 °C the electric voltage will be measured at the cold side of the p-n junction. The absolute value of the voltage is linear to the applied temperature difference. With a metallization, the thermovoltage can be improved.

Finally, the collected information and ideas will be used for a demonstrator device in order to experimentally prove the concept.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1. Geschichtliche Einordnung . . . . .	1
1.2. Motivation . . . . .	4
1.3. Inhalte und Ziele der Arbeit . . . . .	4
1.3.1. Aufbau und Gliederung . . . . .	6
<b>2. Einführung in die Transporttheorie der Thermoelektrik</b>	<b>7</b>
2.1. Der Onsager-Formalismus . . . . .	7
2.1.1. Transportkoeffizienten der Onsagerschen Transporttheorie . .	9
2.2. Thermoelektrische Effekte . . . . .	14
2.2.1. Energie und Wärmeströme . . . . .	15
2.2.2. Thermoelektrische Effekte . . . . .	17
2.2.3. Die Thomson-Relationen . . . . .	19
2.3. Theoretische Beschreibung des Seebeck-Koeffizienten . . . . .	20
2.3.1. Degenerierte Systeme . . . . .	21
2.3.2. Nicht-degenerierte System . . . . .	23
2.3.3. Multibandeffekte . . . . .	23
<b>3. Der Thermoelektrische Generator</b>	<b>25</b>
3.1. Der konventionelle thermoelektrische Generatoren . . . . .	25

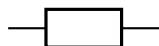
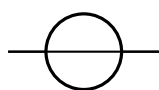
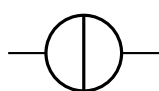
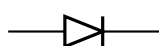
3.1.1.	Funktion des konventionellen thermoelektrischen Generators .	26
3.1.2.	Leistungsanpassung . . . . .	30
3.2.	Optimierungsmöglichkeiten für thermoelektrische Materialien . . . . .	31
3.3.	Der p-n Übergang für die thermoelektrische Anwendung: ein neues Konzept . . . . .	35
3.3.1.	Literaturüberblick . . . . .	37
3.3.2.	Drift- und Diffusionsströme im thermoelektrischen p-n Übergang	41
3.3.3.	Kreisströme durch Inhomogenitäten im Seebeck-Koeffizient und der elektrischen Leitfähigkeit . . . . .	44
<b>4.</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>47</b>
4.1.	Wahl des Materials . . . . .	47
4.2.	Probenpräparation . . . . .	48
4.2.1.	Partikelsynthese . . . . .	48
4.2.2.	Sintern . . . . .	49
4.2.3.	Inhomogenitäten im Sintertiegel durch Temperatur und Druck	53
4.2.4.	Sinterparameter für die Probenherstellung . . . . .	56
4.2.5.	Formgebung . . . . .	58
4.3.	Aufbau eines Messplatzes für die Referenzmethode . . . . .	59
4.3.1.	Messmethoden zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten . .	59
4.3.2.	Die indirekte Methode . . . . .	61
4.3.3.	Präparation eines Messstreifens . . . . .	63
4.3.4.	Technische Realisierung des Messplatzes . . . . .	64
4.3.5.	FEM-Simulation der Temperaturverteilung . . . . .	70
4.4.	Andere Messmethoden . . . . .	75
4.4.1.	Ortsaufgelöste Messung des Seebeck-Koeffizienten . . . . .	75
4.4.2.	Elektrische Charakterisierung . . . . .	79

4.4.3. Elektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie . . . . .	79
<b>5. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>81</b>
5.1. Peltier-Effekt bei stromaktiviertem Sintern . . . . .	81
5.1.1. Der Peltier-Effekt an unipolare Proben . . . . .	84
5.1.2. Der Peltier-Effekt an geschichteten Strukturen . . . . .	87
5.2. Morphologie des gesinterten p-n Übergangs . . . . .	91
5.2.1. Schottky-Modell eines p-n Übergangs . . . . .	93
5.2.2. Vermischung metallisch leitender Partikel ohne Kompensation	96
5.2.3. Vermischung metallisch leitender Partikel mit Kompensation .	98
5.2.4. Vergleich der Modelle . . . . .	101
5.3. Mikrostrukturanalyse . . . . .	103
5.3.1. Energiedispersive Röntgenspektroskopie . . . . .	103
5.3.2. Strukturanalyse . . . . .	106
5.4. Strom-Spannungs Charakterisierung der p-n Übergänge . . . . .	109
5.5. Ersatzschaltbilder des thermoelektrischen Generators . . . . .	113
5.5.1. Ersatzschaltbild ohne Berücksichtigung eines thermisch generierten Stroms . . . . .	113
5.5.2. Ersatzschaltbild unter Berücksichtigung eines thermisch generierten Stroms . . . . .	116
5.6. Charakterisierung der Thermospannungen . . . . .	122
5.6.1. Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten der einzelnen Gebiete .	122
5.6.2. U-Form . . . . .	123
5.6.3. Block-Form . . . . .	125
5.7. Charakterisierung der Thermostrome . . . . .	131
5.7.1. U-Form . . . . .	132

5.7.2. Block-Form . . . . .	133
5.8. Fazit der thermoelektrischen Messungen . . . . .	134
5.9. Der Demonstrator . . . . .	135
<b>6. Zusammenhängende Betrachtung der Ergebnisse</b>	<b>139</b>
6.1. Zusammenfassung zum Stromsintern . . . . .	140
6.2. Zusammenfassung für den p-n TEG . . . . .	141
<b>7. Ausblick</b>	<b>143</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>147</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>151</b>
<b>Eigene Veröffentlichungen</b>	<b>153</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>155</b>
<b>Anhang</b>	<b>A 1</b>
A. Identitäten zur Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit nach Onsager	A 1
B. Die Effizienz eines konventionellen thermoelektrischen Generators . . .	B 1
C. Theorie des Seebeck-Koeffizienten degenerierter Ladungsträger . . . .	C 1
D. FEM-Simulation Seebeckmessplatz . . . . .	D 1
E. Die Seebeckmikrosonde . . . . .	E 1
E.1. Herleitung der Gleichung der Seebeckmikrosonde . . . . .	E 1
E.2. Die Messsignalverfälschung durch die Messspitze . . . . .	E 1
F. EDX-Reproduzierbarkeit . . . . .	F 1
G. EDX-Aufnahmen . . . . .	G 2
H. Temperaturabhängigkeit der Parallelwiderstände . . . . .	H 1

## Formelzeichen und Symbole

Die wichtigsten in der Arbeit verwendeten physikalischen Größen sind hier mit den entsprechenden Formelzeichen aufgelistet. Die verwendeten Formelzeichen sind an die allgemein gängige Nomenklatur angelehnt. Die Indizes “p” und “n” stehen als Indikator dafür, dass die Größe abhängig von der Art des entsprechenden Majoritätsladungsträger ist. Vektorielle Größen, sind durch einen Pfeil gekennzeichnet, wobei Einheitsvektoren mit einem Hütchen ( $\hat{n}$ ,  $\hat{e}_{x,y,z}$ ) versehen sind. Parallele und orthogonale Komponenten von Vektoren sind mit  $\parallel$  und  $\perp$  versehen.

	Widerstand
	Spannungsquelle
	Stromquelle
	Diode

$c$	Ladungsträgerkonzentration	$[c] = 1/\text{m}^3$
$e_0$	Elementarladung	$e_0 = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
$h$	Plancksches Wirkungsquantum	$h = 6,636 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
$\hbar$	$= \frac{h}{2\pi}$	$\hbar = 1,055 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
$\vec{j}$	elektrische Stromdichte	$[\vec{j}] = \text{A}/\text{m}^2$
$\vec{j}_E$	Energiestromdichte	$[\vec{j}_E] = \text{J}/\text{s m}^2$
$\vec{j}_N$	Teilchenstromdichte	$[\vec{j}_N] = 1/\text{s m}^2$
$k_B$	Boltzmann-Konstante	$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
$m^*$	effektive Masse	$[m] = \text{kg}$

$\vec{A}$	Fläche	$[\vec{A}] = \text{m}^2$
$\hat{n} \cdot A$	(Normaleneinheitsvektor und Flächeninhalt )	
$\vec{E}$	elektrische Feldstärke	$[\vec{E}] = \text{V/m}$
$E$	Energie	$[E] = \text{J}$
$E_F$	Fermi-Energie	$[E_F] = \text{eV}$
$E_T$	Transportenergie	$[E_T] = \text{eV}$
$I$	elektrische Stromstärke	$[I] = \text{A}$
$K$	Wärmeleitwert	$[K] = \text{K/W}$
$P$	Leistung	$[P] = \text{W}$
$Q$	Wärmeenergie	$[Q] = \text{J}$
$R$	elektrischer Widerstand	$[R] = \Omega$
$S$	Entropie	$[S] = \text{J}$
$T$	Temperatur	$[T] = ^\circ\text{C}$
$\Delta T$	Temperaturdifferenz	$[\Delta T] = \text{K}$
$U$	elektr. Spannung	$[U] = \text{V}$
$\alpha$	Seebeck-Koeffizient	$[\alpha] = \text{V/K}$
$\eta$	Wirkungsgrad	$[\eta] = 1$
$\kappa$	Wärmeleitfähigkeit	$[\kappa] = \text{W/m K}$
$\mu$	elektro-chemisches Potential	$[\mu] = \text{eV}$
$\tilde{\mu}$	Ladungsträgerbeweglichkeit	$[\tilde{\mu}] = \text{m}^2/\text{Vs}$
$\rho$	Thomson-Koeffizient	$[\rho] = \text{V/K}$
$\sigma$	elektrische Leitfähigkeit	$[\sigma] = \text{S/m}$
$\tau$	Streuzeit	$[\tau] = \text{s}$
$\phi$	elektrisches Potential	$[\phi] = \text{V}$
$\Pi$	Peltier-Koeffizient	$[\rho] = \text{V}$

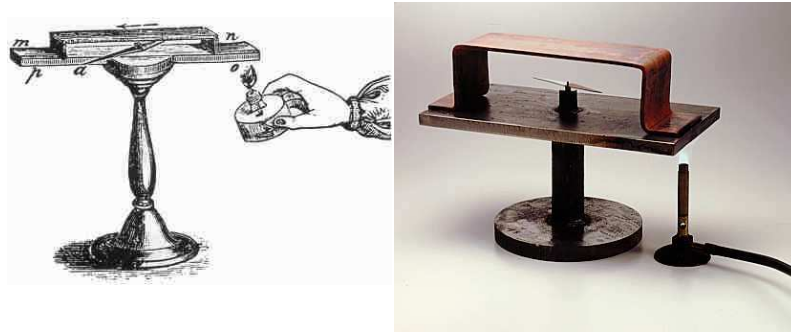
# 1. Einleitung

## 1.1. Geschichtliche Einordnung

Im Jahr 1821 zeigte Thomas Johann Seebeck das Entstehen eines elektrischen Stroms, indem er die Kontaktstelle zweier verbundener Drähte unterschiedlichen Materials mit seinen Fingern erwärmte (siehe Abbildung 1.1). Seebeck wies den Effekt mit einer Kompassnadel nach. Nur ein Jahr zuvor hatte Oerstedt die magnetische Wirkung von elektrischen Strömen entdeckt.

*“Bei Fortsetzung der Untersuchungen über das gegenseitige Verhalten der elektrischen, chemischen und magnetischen Thätigkeiten in den galvanischen Ketten, stiess ich auf Erscheinungen, welche mir anzudeuten schienen, dass auch wohl zwei Metalle für sich, kreisförmig mit einander verbunden, ohne Mitwirkung irgend eines feuchten Leiters magnetisch werden möchten. [...] Denn aus mehreren Thatsachen [...] schien hervorzugehen, dass nicht sowohl die Action an dem Berührungspunkte der Metall mit einander, als vielmehr die Ungleichheit der Actionen an den beiden Berührungspunkten der Metalle mit dem feuchten Leiter die magnetische Polarisation der ganzen geschlossenen Kette begründe.”*

[Seebeck, 2011]



**Abbildung 1.1.:** Entdeckung des Seebeck-Effekts durch Seebeck 1821. Skizze<sup>1</sup> und Nachbau<sup>2</sup> des Messplatzes.

Seebeck interpretierte den Effekt jedoch falsch. Er schloss auf eine magnetische Polarisierung des Materials, die durch die Temperaturdifferenz hervorgerufen werden sollte. Die ein Jahr zuvor gemachten Entdeckungen von Oerstedt über den Zusammenhang von elektrischen Strömen und magnetischen Feldern fanden bei Seebecks Interpretation der experimentellen Beobachtungen keine Berücksichtigung.

Weiterhin erkannte Seebeck, dass die Stärke der Temperaturdifferenz einen Einfluss auf die Intensität des Effekts hat.

*“Eine Kette in welcher Kupfer mit fliessendem Wismuth verbunden ist erhält dieselbe magnetische Polarität, wie bei der Berührung mit der Hand, – nur stärker. ”* [Seebeck, 2011]

Mit der unbewussten Entdeckung der Wirkung von Temperaturgradienten auf bewegliche Ladungsträger ist das Wissen über die Existenz thermoelektrischer Effekte genauso alt, wie die ersten Anfänge des Elektromagnetismus, die mit Oerstedt und Faraday ihren Anfang nahmen. Faraday baute im Jahr 1821 den ersten Elektromotor.

---

<sup>1</sup><http://www.its.caltech.edu/~jsnyder/thermoelectrics/history.html>

<sup>2</sup><http://www.dkimages.com/discover/Home/Science/Physics-and-Chemistry/Electricity-and-Magnetism/General/General-18.html>



Dass dieses fast 200 Jahre alte Experiment noch heute maßgeblich in der Messtechnik zur Bestimmung von Temperaturen verwendet wird, zeigt die Einfachheit und zugleich das Potential thermoelektrischer Effekte.

Eine Einordnung der thermoelektrischen Effekte ermöglicht sich bei detaillierter Betrachtung der inneren Energie eines Systems.

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i + \phi dq \quad (1.1)$$

Diese stellt eine Verknüpfung von intensiven Größen (Temperatur  $T$ , Druck  $p$ , chemisches Potential  $\mu$ , elektrisches Potential  $\phi$ ) und extensiven Größen (Entropie  $S$ , Volumen  $V$ , Teilchenzahl  $N$ , elektrische Ladungen  $q$ ) dar. Transportphänomene lassen sich mit Hilfe der inneren Energie des betrachteten Systems verstehen. Existiert innerhalb eines System mindestens ein Gradient in einer intensiven Größe  $\vec{\nabla}X$ , so reagiert das System mit einem Fluss  $I$  in einer bzw. verschiedenen extensiven Größen. Eine lineare mathematisch - physikalische Beschreibung für die thermoelektrischen Effekte erfolgte durch Onsager [Onsager, 1931a] und wird im folgenden Kapitel erklärt.

**Tabelle 1.1.:** Transportphänomene die aus einer bestimmte Triebkraft resultieren. Der Seebeck- und der Peltier-Effekt sind besonders hervorgehoben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden zusätzliche Effekte nicht vermerkt.

$I \backslash X$	$\vec{\nabla}T$	$\vec{\nabla}\mu$	$\vec{\nabla}\phi$
$\vec{I}_E$	Wärmeleitung		<b>Peltier-effekt</b>
$\vec{I}_N$		Diffusion	
$\vec{I}$	<b>Seebeck-effekt</b>		elektrischer Strom

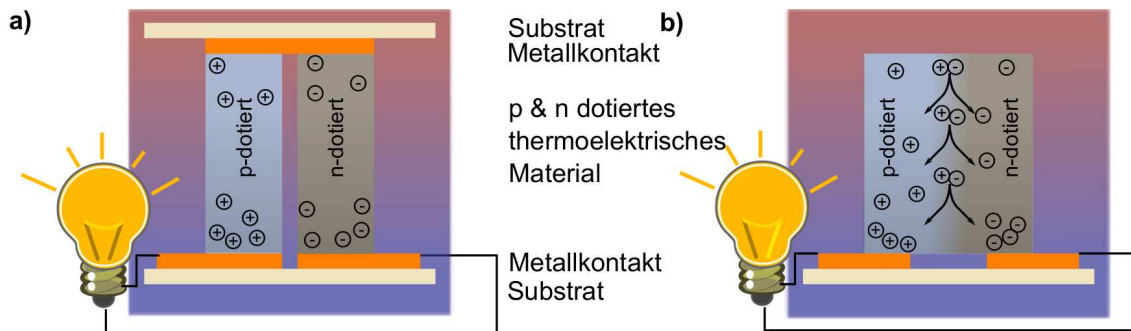
### 1.2. Motivation

Der stetig wachsende Bedarf an Energie hat in den letzten Jahren dazu geführt, dass nicht nur fossile Energiequellen oder die Nutzung der Kernenergie zur Deckung dessen genutzt wird. Erneuerbare Energien wie Windkraft, Wasserkraft und Photovoltaik werden inzwischen maßgeblich zur Energiebereitstellung genutzt. All diese Technologien tragen in erster Linie dazu bei, Energie von einem primären Träger in elektrische Energie umzuwandeln.

Ein nicht unerheblicher Anteil von Energie wird jedoch in Form von Wärme oder Abwärme ungenutzt *"durch den Schornstein geblasen"*. Eine Technologie, diese Abwärme nutzbar zu machen, liegt in der Wandlung von Abwärme in elektrische Energie durch die Anwendung thermoelektrischer Effekte, etwa den Seebeck-Effekt. Die Aufgabe der aktuellen Wissenschaft besteht darin, thermoelektrische Generatoren nach ökonomischen Gesichtspunkten für viele Anwendungsbeispiele rentabel zu machen [Yazawa und Shakouri, 2011]. Dabei lässt sich prinzipiell in zwei Strategien unterscheiden. Einerseits bietet sich die Optimierung des thermoelektrischen Materials an. Andererseits kann man versuchen, neue Konzepte für thermoelektrische Generatoren zu entwickeln.

### 1.3. Inhalte und Ziele der Arbeit

Zielsetzung der vorliegenden Arbeit ist die Realisierung eines neuartigen thermoelektrischen Generatorkonzeptes unter Verwendung von versintertem nanokristallinen Siliziumpulver. Die Verwirklichung soll über einen Sinterschritt von p- und n-dotiertem Pulver hin zu einem p-n Übergang erfolgen. Für die spätere Generatoranwendung soll der p-n Übergang parallel zum Temperaturgradienten ausgerichtet werden. Da dieses Konzept in der Fachliteratur bislang nur theoretisch diskutiert



**Abbildung 1.2.:** Vergleich der Generatorkonzepte. a) Konventioneller thermoelektrischer Generator b) Konzept bei dem der p-n Übergang genutzt wird, um zusätzlich thermisch angeregte Ladungsträger zu nutzen.

wurde, soll neben der Herstellung der Proben auch das Konzept der theoretischen Überlegungen experimentell untersucht werden.

Das neue Konzept ist mit einem Vergleich zu einem herkömmlichen thermoelektrischen Generator (TEG) in Abbildung 1.2 dargestellt. Der Vorteil der neuen Struktur liegt zum einem darin, dass sämtliche elektrischen Kontakte an der warmen Seite entfallen. Dies übt sich positiv auf die mechanische Stabilität aus. Des Weiteren könnte durch den p-n Übergang der Wirkungsgrad des Generators verbessert werden.

Für diese Fragestellungen muss ein technologischer Herstellungsprozesse erarbeitet werden. Weiterhin muss ein experimenteller Aufbau eines Messplatzes zur Charakterisierung der Proben realisiert werden, der über möglichst viele Freiheitsgrade zur Charakterisierung verfügt. Mit Hilfe des Messplatzes werden eine Reihe thermoelektrischer Messungen durchgeführt und mit theoretisch motivierten Annahmen verglichen. Weiterhin wird ein elektrotechnisches Ersatzschaltbild für den Generator entwickelt und analysiert.

### **1.3.1. Aufbau und Gliederung**

In den folgenden Kapiteln wird auf die Grundlagen der Transporttheorie nach Boltzmann eingegangen. Daraus werden die thermoelektrischen Effekte abgeleitet und erklärt.

Im anschließenden Kapitel wird die Funktionsweise von thermoelektrische Generatoren erarbeitet. Des Weiteren wird das neue Konzept für die thermoelektrische Energieumwandlung vorgestellt, welches p-n Übergänge parallel zu einem Temperaturgradienten nutzt. Dabei wird auch die Funktion eines p-n Überganges im Temperaturfeld beschrieben.

Im Teil der experimentellen Methoden wird auf die Präparation der verwendeten Proben eingegangen. Der eigens für die Fragestellungen entworfene Versuchsaufbau wird detailliert erklärt, wobei auch alle anderen verwendeten Experimente skizziert werden. Anschließend werden im Ergebnisteil gewonnene Erkenntnisse zur Sintertheorie erklärt und die elektrische und thermoelektrische Charakterisierung der p-n Strukturen vorgenommen, sowie ein Demonstrator vorgestellt. Den Abschluss der Arbeit bildet eine Zusammenfassung und ein Ausblick.

## 2. Einführung in die Transporttheorie der Thermoelektrik

Für ein Verständnis der später folgenden Kapitel wird an dieser Stelle ein Überblick über die Transporttheorie nach Onsager gegeben. Es wird der Zusammenhang zwischen den einzelnen thermoelektrischen Transportkoeffizienten dargelegt. Abschließend wird der Seebeck-Koeffizient für konkrete Berechnungen hergeleitet.

### 2.1. Der Onsager-Formalismus

Onsager veröffentlichte im Jahr 1931 ein theoretisches Gerüst, mit dessen Hilfe gekoppelte irreversible Prozesse beschrieben werden können. Für die Beschreibung der Prozesse wird die Triebkraft  $X$  und deren Strom  $I$  eingeführt [Onsager, 1931a,b].

$$I = L \cdot X \tag{2.1}$$

Hier ist  $L$  die Proportionalitätskonstante zwischen dem Fluss und der Triebkraft. Mit der so dargestellten Annahme wird ein linearer Zusammenhang zwischen dem Strom und der Triebkraft angenommen. Mit der vorgenommenen Linearisierung des Problems sollte insbesondere bei sehr großen Triebkräften berücksichtigt werden, dass nichtlineare Effekte in Onsagers Modell keine Beachtung finden, und das Modell eventuell fehlerbehaftet sein könnte.

Beispiele für derartige Gesetze sind das Wärmeleitungsgesetz nach Fourier und das Ohmsche Gesetz.

**Wärmeleitungsgesetz nach Fourier:**  $\vec{q} = -\kappa \vec{\nabla} T$

**Ohmsche Gesetz:**  $\vec{j} = \sigma \vec{\nabla} \phi$

Die an dieser Stelle auftretenden normierten Ströme sind die Wärmestromdichte  $\vec{q}$  und die elektrische Stromdichte  $\vec{j}$ . Die treibenden Kräfte entsprechen dem Temperaturgradienten  $\vec{\nabla} T$  und der elektrischen Feldstärke  $\vec{\nabla} \phi$ . Die Verknüpfung der Größen erfolgt über die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  und die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$ . Es ist auch denkbar, dass bestimmte Ströme nicht nur von einer Triebkraft abhängen, sondern von mehreren Triebkräften  $X_1$  und  $X_2$ .

$$I = L_1 X_1 + L_2 X_2 \quad (2.2)$$

Der im System beobachtbare Strom kann durch mehrere Triebkräfte getrieben werden. Ströme, die durch verschiedene Triebkräfte hervorgerufen werden, überlagern sich linear. Ein entsprechendes Gleichungssystem für zwei Prozesse, die aus zwei Triebkräften hervorgehen und sich gegenseitig überlagern, zeigt die folgende Gleichung.

$$\begin{pmatrix} I_1 \\ I_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \end{pmatrix} \quad (2.3a)$$

Für die Erkenntnis, dass die Proportionalitätskoeffizienten  $L_{12}$  und  $L_{21}$  durch die Bedingung  $L_{12} = L_{21}$  verbunden sind, erhielt Onsager im Jahr 1968 den Nobelpreis der Chemie. Onsager erkannte schon 1931 in seiner Arbeit der reziproken Beziehungen irreversibler Prozesse, dass seine Gleichungen auch auf die thermoelektrischen Phänomene anwendbar sind.

Für die konkrete Formulierung der reziproken Beziehungen von Onsager für die

Thermoelektrik wird ein Wärmetransport (Energie,  $E$ ) und ein Transport von Ladungsträgern ( $N$ ) eingeführt [Callen, 1948]. Der Austausch von Energie und der Transport von Ladungen zwischen den Teilsystemen  $A'$  und  $A''$  kann nur ablaufen, wenn der Vorgang mit einem Zuwachs der Entropie im Gesamtsystem  $A$  verbunden ist.

Unter Vernachlässigung einer Volumenabhängigkeit für thermoelektrische Prozesse folgt aus der Energieerhaltung:

$$TdS = dE - \mu dN \quad (2.4)$$

Dabei ist  $T$  die Temperatur, und  $\mu$  ist das elektro-chemische Potential. Als Triebkräfte für den Energietransport und den Ladungstransport können damit  $dS/dE$  und  $dS/dN$  identifiziert werden.

$$X_E|_{dN=0} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} \quad (2.5a)$$

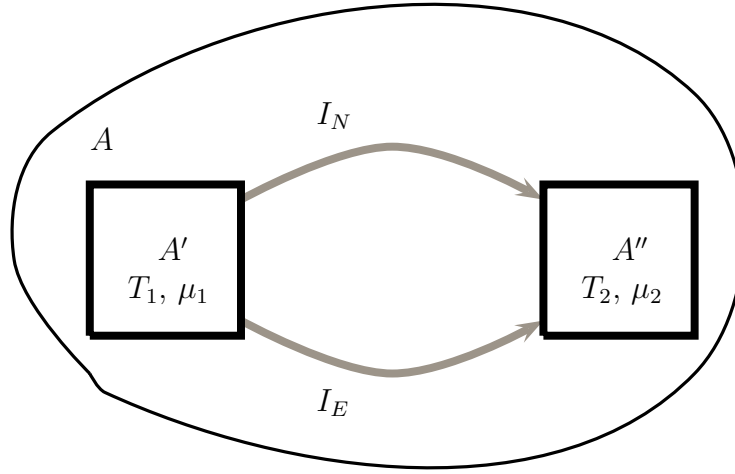
$$X_N|_{dE=0} = \frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T} \quad (2.5b)$$

Diese Erkenntnis soll genutzt werden, um ein System von Gleichungen aufzustellen und die wechselseitige Beziehung der Triebkräfte und Ströme für die Thermoelektrik zu formulieren. Der Energietransport wird mit  $I_E$  beschrieben, während für den Teilchenstrom der elektrischen Ladungen  $I_N$  verwendet wird.

$$\begin{pmatrix} I_E \\ I_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{EE} & L_{EN} \\ L_{NE} & L_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial S}{\partial E} \\ \frac{\partial S}{\partial N} \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

### 2.1.1. Transportkoeffizienten der Onsagerschen Transporttheorie

Für die folgenden Ausführungen werden die Ströme  $I_N$  und  $I_E$  betrachtet. Die Richtung des Stromes zeigt von System  $A'$  nach  $A''$ . Der Strom berechnet sich aus der Differenz  $I_{A''} - I_{A'}$ . Die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  bestimmt sich ebenfalls durch die Dif-



**Abbildung 2.1.:** Verdeutlichung des Onsagerbildes mit zwei Teilsystemen für zwei Ströme. Die Untersysteme sind durch das elektro-chemische Potential  $\mu$  und die Temperatur  $T$  definiert. Die Richtungen der Ströme zeigen von Teilsystem  $A'$  nach  $A''$ .

ferenz  $T_2 - T_1$ . Die Spannung  $\Delta U$  wird gemäß ihrer Definition  $U = \int_{x_1}^{x_2} \vec{E} d\vec{x} = \phi_1 - \phi_2$  berechnet. Abbildung 2.1 stellt die Subsysteme und die zwei Ströme dar.

### Die elektrische Leitfähigkeit

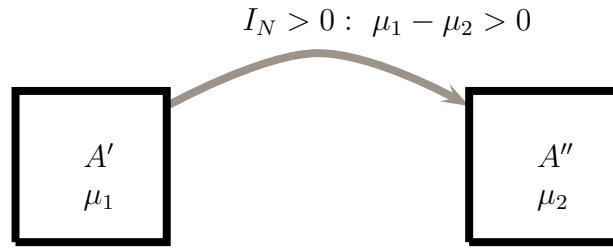
Bei einem elektrischen Transport handelt es sich um einen Transport von Ladungsträgern. Für eine konkrete Quantifizierung der Leitfähigkeit wird deswegen der elektrische Strom  $I$  betrachtet. Aus Gleichung 2.6 folgt:

$$I_N = L_{NE} \frac{\partial S}{\partial E} + L_{NN} \frac{\partial S}{\partial N} \quad (2.7)$$

$$= L_{NE} \cdot (T_2^{-1} - T_1^{-1}) - L_{NN} (\mu_2 T_2^{-1} - \mu_1 T_1^{-1}) \quad (2.8)$$

Unter der Annahme isothermer Bedingungen ( $T_1 = T_2$ ) folgt mit  $\mu_2 - \mu_1 = -e_0 \Delta U$  für den Ladungsstrom ein Zusammenhang, welcher lediglich von dem Koeffizienten





**Abbildung 2.2.:** Elektrischer Strom im Onsagerbild. Ein elektrischer Strom vom Teilsystem  $A'$  nach  $A''$  kommt zustande wenn  $\Delta\mu < 0$ .

$L_{NN}$  abhängig ist.

$$\vec{j} = \frac{e_0 I_N}{\vec{A}} \quad (2.9)$$

$$= \frac{e_0^2 L_{NN}}{\vec{A}} \frac{\Delta U}{T} \quad (2.10)$$

$$= e_0^2 L_{NN} \frac{\vec{l}}{\vec{A}} \frac{\vec{E}}{T} \quad (2.11)$$

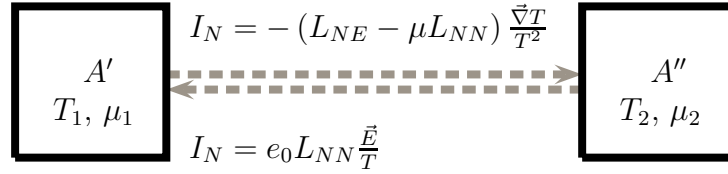
Durch Koeffizientenvergleich mit dem Ohmschen Gesetz  $\vec{j} = \sigma \vec{E}$  lässt sich die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  bestimmen [Callen, 1948]:

$$\sigma = \frac{e_0^2 L_{NN}}{T} \frac{\vec{l}}{\vec{A}} \quad (2.12)$$

Die elektrische Leitfähigkeit ist einen Koeffizient, welcher den Transport von Ladungsträgern beschreibt und aus der Triebkraft  $\vec{E}/T$  resultiert. Durch die anfangs gestellte Bedingung, dass der Ladungstransport unter isothermen Umständen ablaufen soll, ist die elektrische Leitfähigkeit dem zufolge unter isothermen Bedingungen zu messen.

### Der Seebeck-Koeffizient

Die Seebeck-Spannung kann als das Resultat der Umverteilung von Ladungsträgern aufgrund eines Temperaturgradienten (Thermodiffusion) verstanden werden.



**Abbildung 2.3.:** Der Seebeck-Effekt im Onsagerbild ist das Ergebnis der Überlagerung zweier Triebkräfte. Ein Temperaturgradient  $\vec{\nabla}T$  zwischen den Subsystemen  $A'$  und  $A''$  ist für einen elektrischen Strom verantwortlich. Durch die Umverteilung von Ladungsträgern baut sich ein elektrisches Feld  $\vec{E}$  auf. Das elektrische Feld wirkt als Gegenfeld zum Temperaturgradienten, sodass sich ein Gleichgewicht einstellt, und kein elektrischer Strom fließt.

Nach der Umverteilung der Ladungsträger muss sich das System in einem zeitlich konstanten Zustand befinden. Dabei fließt kein elektrischer Strom (kein Transport von Ladungsträgern) [Callen, 1948]. Mit Hilfe von Gleichung 2.8, den Identitäten  $T_2^{-1} - T_1^{-1} = -\Delta T \cdot T^{-2}$  und  $\mu_2 T_2^{-1} - \mu_1 T_1^{-1} = -q\Delta U T^{-1} - \mu\Delta T \cdot T^{-2}$  (vergleiche Anhang A 1) und der Bedingung  $I = 0$  folgt:

$$I_N = 0 = L_{NE} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) - L_{NN} \left( \frac{\mu_2}{T_1} - \frac{\mu_1}{T_1} \right) \quad (2.13)$$

$$= -L_{NE} \frac{\Delta T}{T^2} + L_{NN} \left( \frac{e_0 \Delta U}{T} + \frac{\mu \Delta T}{T^2} \right) \quad (2.14)$$

$$\Leftrightarrow \alpha = \frac{\vec{E}}{\vec{\nabla}T} = \frac{1}{T e_0} \frac{L_{NE} - \mu L_{NN}}{L_{NN}} \quad (2.15)$$

Resultierend aus der Definition des Seebeck-Koeffizienten ist darauf zu achten, dass die Messung stromlos erfolgt und erst stattfindet, wenn sich das System in einem stationären Zustand befindet.

Durch Umformen von Gleichung 2.15 erhält man:

$$0 = I_N = e_0 L_{NN} \frac{\vec{E}}{T} - (L_{NE} - \mu L_{NN}) \frac{\vec{\nabla}T}{T^2} \quad (2.16)$$

$$\Leftrightarrow 0 = \vec{j} = \sigma \vec{E} - \sigma \alpha \vec{\nabla}T \quad (2.17)$$

Als Triebkräfte der Ströme lassen sich somit  $\vec{E}/T$  und  $\vec{\nabla}T/T^2$  identifizieren.

Abbildung 2.3 zeigt die zwei gedachten sich überlagernden Ströme für ein System mit einem Temperaturunterschied und ohne äußeres elektrisches Feld. Tatsächlich existieren die dargestellten Ströme nicht, weil sich die für die Ströme verantwortlichen Triebkräfte gegenseitig aufheben.

### Die Wärmeleitfähigkeit

Es soll ein Energiestrom in Form eines Wärmestroms betrachtet werden. Abgesehen von der Wärme wird keine weitere Energie transportiert. Des Weiteren wird angenommen, dass kein elektrischer Strom, damit kein Ladungsstrom, vorliegt [Callen, 1948]. Aus der Onsagerschen Transportgleichung (siehe Gleichung 2.6) folgt:

$$I_E = L_{EE} \frac{dS}{dE} + L_{EN} \frac{dS}{dN} \quad (2.18)$$

$$= -L_{EE} \frac{\Delta T}{T^2} - L_{EN} \left( -\frac{e_0 \Delta U}{T} - \mu \frac{\Delta T}{T^2} \right) \quad (2.19)$$

$$= (\mu L_{EN} - L_{EE}) \frac{\Delta T}{T^2} + L_{EN} \frac{e_0}{T} \Delta U \quad (2.20)$$

Wird die Spannungsdifferenz  $\Delta U$  mit Hilfe des Seebeck-Koeffizienten aus Gleichung 2.15 ersetzt, folgt:

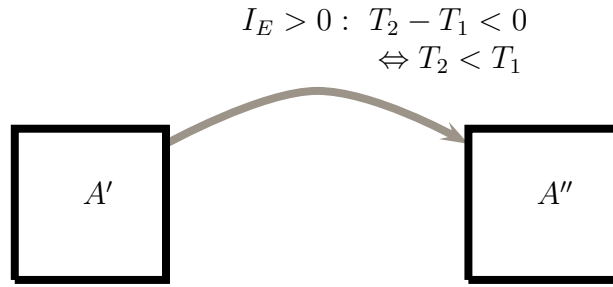
$$I_E = (\mu L_{EN} - L_{EE}) \frac{\Delta T}{T^2} + L_{EN} \frac{L_{NE} - \mu L_{NN}}{L_{NN}} \frac{\Delta T}{T^2} \quad (2.21)$$

$$= \left( \frac{L_{EN} L_{NE} - L_{EE} L_{NN}}{L_{NN}} \right) \frac{\Delta T}{T^2} \quad (2.22)$$

$$= -\frac{\det(L)}{L_{NN}} \frac{\Delta T}{T^2} \quad (2.23)$$

$$\vec{j}_E = -\frac{\vec{l}}{\vec{A}} \frac{\det(L)}{L_{NN}} \frac{\vec{\nabla} T}{T^2} \quad (2.24)$$

Als Triebkraft wird  $\vec{\nabla} T/T^2$  bestimmt. An dieser Stelle soll noch einmal angemerkt werden, dass nach Onsager eine Gleichheit zwischen den Koeffizienten  $L_{EN}$  und  $L_{NE}$  besteht. Durch einen Koeffizientenvergleich mit dem Gesetz der Wärmeleitung nach



**Abbildung 2.4.:** Ein Wärmestrom von Teilsystem  $A'$  nach  $A''$  stellt sich genau dann ein, wenn  $\Delta T < 0$ , d.h wenn  $T_2 < T_1$ .

Fourier  $\vec{q} = -\kappa \vec{\nabla} T$  ergibt sich die Wärmeleitfähigkeit zu:

$$\kappa = \frac{\vec{l}}{\vec{A}} \frac{\det(L)}{L_{NN}} \frac{1}{T^2} \quad (2.25)$$

Abbildung 2.4 zeigt den Wärmestrom im Onsagerbild. Ein positiver Strom von  $A'$  nach  $A''$  stellt sich genau dann ein, wenn die Temperatur von  $A''$  kleiner ist als die Temperatur von  $A'$ .

## 2.2. Thermoelektrische Effekte

Durch den Onsagerformalismus konnte gezeigt werden, dass ein elektrisches Potential / Feld durch einen Temperaturgradienten in einem Leiter hervorgerufen werden kann. Des Weiteren wurden die Triebkräfte der auftretenden Ströme identifiziert. In diesem Abschnitt sollen mit Hilfe der im letzten Abschnitt gewonnenen Erkenntnisse die unterschiedlichen thermoelektrischen Effekte dargestellt werden.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird in diesem Kapitel die Wärmestromdichte durch  $\vec{q}$  beschrieben.

### 2.2.1. Energie und Wärmeströme

Im folgenden Abschnitt wird die Wärmebilanz für einen elektrischen Leiter hergeleitet und die beteiligten Prozesse näher erläutert. Dabei werden eine Reihe von thermoelektrischen Effekte erklärt, wobei die Erkenntnisse über die Triebkräfte aus der Onsagertheorie genutzt werden.

Die Superposition der elektrischen Ströme, hervorgerufen durch zwei Triebkräfte (elektrisches Feld und Temperatur), führt auf Gleichung 2.17. Mit einem zusätzlichen äußeren elektrischen Feld ergibt sich die elektrische Stromdichte zu:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} - \sigma \alpha \vec{\nabla} T \quad (2.26)$$

Dabei sind  $\sigma$  die elektrische Leitfähigkeit,  $\vec{j}$  die elektrische Stromdichte und  $\alpha$  der Seebeck-Koeffizient, der den Zusammenhang zwischen dem Temperaturgradient und der elektrischer Feldstärke beschreibt. Die Energiestromdichte abzüglich der transportierten Energie der Elektronen  $\vec{j}_E$  ergibt sich durch Bildung der Differenz von der Gesamtenergiestromdichte  $\vec{q}$  und der Energiestromdichte der kinetischen Energie der Ladungsträger  $\vec{j}\phi$ .

$$\vec{j}_E = \vec{q} - \vec{j}\phi = \beta \vec{E} - \gamma \vec{\nabla} T \quad (2.27)$$

Die Bedeutung der Koeffizienten  $\beta$  und  $\gamma$  wird vorerst nicht diskutiert. In den Gleichung 2.26 und 2.27 werden durch Erweitern mit  $-T/T$  und  $T^2/T^2$  die Triebkräfte des Onsagerschen Ansatzes  $-\vec{E}/T$  und  $\vec{\nabla} T/T^2$  identifiziert (Gleichung 2.11 Seite 11, Gleichung 2.16 Seite 12 und Gleichung 2.24 Seite 13).

Mit Hilfe der Onsagerschen Bedingung der Gleichheit der Nebendiagonalkoeffizienten lässt sich ein Zusammenhang zwischen  $-\beta T$  und  $-\sigma \alpha T^2$  herstellen.

$$\begin{pmatrix} \vec{j} \\ \vec{q} - \phi \vec{j} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\sigma T & -\sigma \alpha T^2 \\ -\beta T & -\gamma T^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\frac{\vec{E}}{T} \\ \frac{\vec{\nabla} T}{T^2} \end{pmatrix} \quad (2.28)$$

Löst man Gleichung 2.27 nach  $\vec{q}$ , so ergibt sich unter Zuhilfenahme der Onsagerrelation folgender Ausdruck:

$$\vec{q} = \phi \vec{j} + \sigma \alpha T \vec{E} - \gamma \vec{\nabla} T \quad (2.29)$$

Eliminiert man  $\vec{E}$  mit Gleichung 2.26, ergibt sich die Energiestromdichte zu:

$$\vec{q} = (\phi + \alpha T) \vec{j} - (\gamma - \sigma \alpha^2 T) \vec{\nabla} T \quad (2.30)$$

$$\vec{q} = (\phi + \alpha T) \vec{j} - \kappa \vec{\nabla} T \quad (2.31)$$

Dabei wird  $\gamma - \sigma \alpha^2 T$  mit  $\kappa$  ersetzt. Die bis dahin hergeleiteten Zusammenhänge werden im Folgenden genutzt, um Bedingungen für das Auftreten von Wärmequellen und Wärmesenken  $Q$  zu finden. Dafür wird der Divergenzoperator auf das Vektorfeld des Wärmestromes angewendet  $Q = -\vec{\nabla} \cdot \vec{q}$ .

$$Q = \underbrace{\vec{\nabla} \cdot (\kappa \vec{\nabla} T)}_a + \underbrace{\frac{\vec{j}^2}{\sigma}}_b - \underbrace{T \vec{j} \cdot \vec{\nabla} \alpha}_c \quad (2.32)$$

Aus Gleichung 2.31 und 2.26 lassen sich mit Hilfe des Divergenzoperators drei Terme identifizieren, welche zu einem Auftreten bzw. Verschwinden von Wärme in einem elektrischen Leiter führen können [Landau et al., 1984].

- a) **Wärmestrom nach Fourier:** Dieser ist durch den Temperaturgradienten und die materialspezifische Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  definiert. Durch den Wärmestrom werden die Temperaturunterschiede ausgeglichen.
- b) **Joulsche Erwärmung:** Diese ist unabhängig von der Stromrichtung, jedoch vom Absolutbetrag des elektrischen Stromes und von der elektrischen Leitfähigkeit des Materials abhängig.
- c) **Thermoelektrische Effekte:** Diese weisen sowohl eine Richtungsabhängigkeit vom elektrischen Strom auf, als auch eine Temperaturabhängigkeit und einen Materialparameter  $\alpha$ .

### 2.2.2. Thermoelektrische Effekte

**Seebeck-Effekt:** Unter Verwendung von Gleichung 2.26 und der Bedingungen der Stromlosigkeit lässt sich zwischen zwei Punkten entlang eines elektrischen Leiters aus der Feldstärke die elektrische Spannung bestimmen (Der Seebeck-Koeffizient wird hier als ortsunabhängig angenommen):

$$U = \int_{P_1}^{P_2} \alpha \vec{\nabla} T \, dx = \int_{P_1}^{P_2} \alpha \, dT \quad (2.33)$$

Das Auftreten eines elektrischen Feldes, welches ausschließlich auf einen Temperaturgradienten zurückzuführen ist, wird als Seebeck-Effekt bezeichnet. An dieser Stelle soll angemerkt werden, dass die elektrische Spannung, hervorgerufen durch den Seebeck-Effekt, von der Temperaturdifferenz abhängt. Dabei ist  $\alpha$  der Seebeck-Koeffizient, der als Proportionalitätsfaktor zwischen der auftretenden Spannung und der Temperaturdifferenz zu verstehen ist.<sup>1</sup>

$$\alpha = \frac{\vec{E}}{\vec{\nabla} T} = \frac{U}{\Delta T} \quad (2.34)$$

Im folgenden Text wird das Verhältnis zwischen einer elektrischen Spannung  $\Delta U$  und der dafür verantwortlichen Temperaturdifferenz  $\Delta T$  als Seebeck-Koeffizient bezeichnet.

**Thomson-Effekt:** Um das Auftreten des Thomson-Effektes zu verstehen, wird der dritte Summand aus Gleichung 2.32 betrachtet. Für homogene Materialien lässt sich  $\vec{\nabla} \alpha$  als  $\frac{\partial \alpha}{\partial T} \vec{\nabla} T$  verstehen.

$$Q_c = -T \vec{j} \frac{\partial \alpha}{\partial T} \vec{\nabla} T = \rho \vec{j} \vec{\nabla} T \quad (2.35)$$

---

<sup>1</sup>Das Auftreten des Seebeck-Effektes ist nicht verwunderlich, weil der Effekt für die Definition von Gleichung 2.26 eingebaut wurde.

Damit ist der Thomson-Koeffizient  $\rho$  definiert als  $\rho = -T \frac{\partial \alpha}{\partial T}$  und beschreibt den Wärmetransport hervorgerufen durch einen Temperaturgradienten und einen elektrischen Strom. Die Richtung beziehungsweise der Unterschied zwischen Wärmequelle und Wärmesenke ist dabei durch die Richtung des Stromes festgelegt. Das heißt, es kann durchaus Wärme vom kälteren zum wärmeren Teil des Leiters transportiert werden, vorausgesetzt der elektrische Strom ist entsprechend gerichtet.

**Peltier-Effekt:** Es soll nun eine Grenzfläche zweier verschiedener Materialien betrachtet werden. Weiterhin soll sich die Wärmeleitfähigkeit zwischen den zwei Materialien unterscheiden. Als Randbedingung wird angenommen, dass die Temperatur, das elektrische Potential, die elektrische und die Energiestromdichte entlang der Grenzfläche kontinuierlich sind. Ausgehend von der Wärmestromdichte (Gleichung 2.31) ergibt sich für zwei unterschiedliche Materialien (durch Indizes gekennzeichnet):

$$(\phi_1 + \alpha_1 T_1) \vec{j}_1 - \kappa_1 \vec{\nabla}_1 T = (\phi_2 + \alpha_2 T_2) \vec{j}_2 - \kappa_2 \vec{\nabla}_2 T \quad (2.36)$$

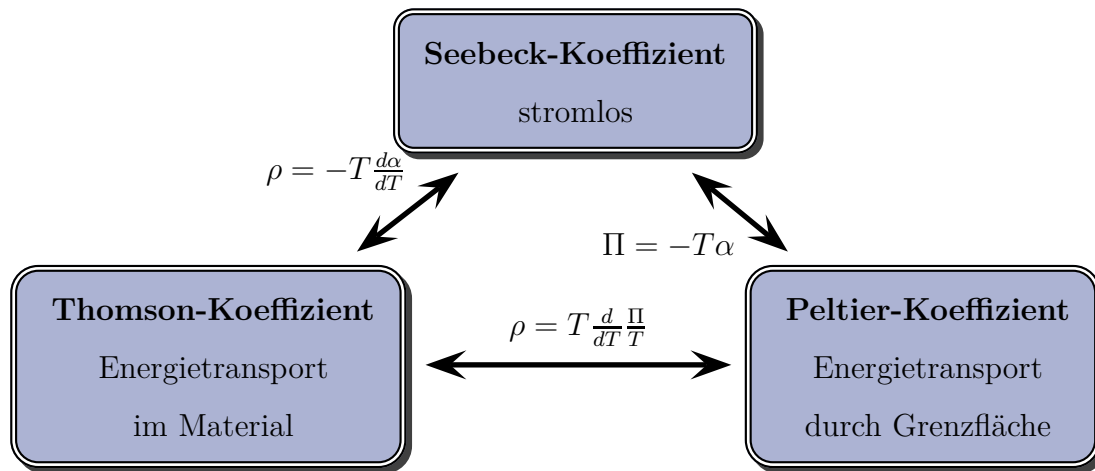
$$-(\alpha_2 - \alpha_1) T \vec{j} = -(\kappa_2 \vec{\nabla}_2 T - \kappa_1 \vec{\nabla}_1 T) \quad (2.37)$$

Dabei entspricht die linke Seite der Gleichung 2.37 der transportierten Wärmemenge durch die Grenzfläche. Der Proportionalitätsfaktor zwischen transportierter Wärmemenge und Stromdichte wird als Peltier-Koeffizient  $\Pi$  bezeichnet.

$$\Pi_{12} = -T(\alpha_2 - \alpha_1) = T\alpha_1 - T\alpha_2 = \Pi_1 - \Pi_2 \quad (2.38)$$

Die Gleichung zeigt, dass der Peltier-Koeffizient an einer beliebigen Materialgrenzfläche ( $\Pi_{12}$ ) als die Differenz zweier absoluter materialspezifischer Peltier-Koeffizienten ( $\Pi_1, \Pi_2$ ) verstanden werden kann.

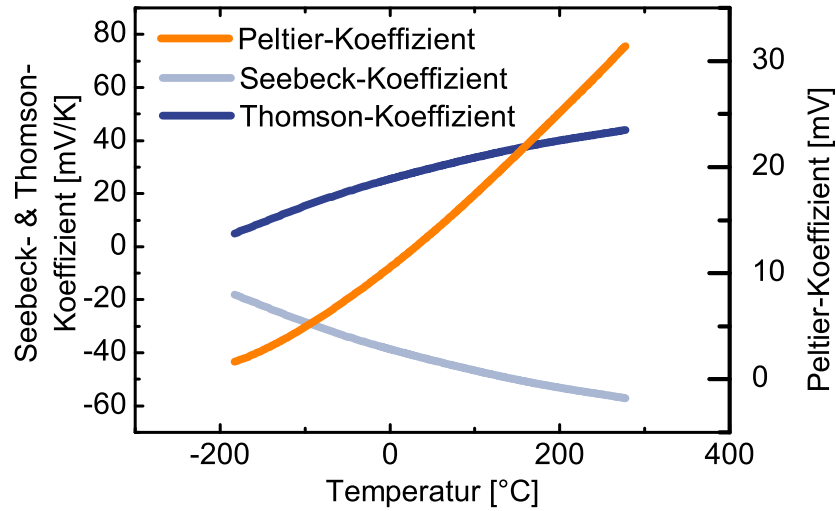




**Abbildung 2.5.:** Thomsonrelationen: Zusammenhang zwischen den drei thermoelektrischen Transportkoeffizienten.

### 2.2.3. Die Thomson-Relationen

Wie im vorherigen Kapitel ersichtlich war, werden thermoelektrischen Transportkoeffizienten aus einem grundlegenden Zusammenhang zwischen dem elektrischen Strom, dem Wärmestrom und dem Energietransport hergeleitet. Da sich die thermoelektrischen Koeffizienten ineinander umrechnen lassen [Callen, 1948] (siehe hierfür Abb.: 2.5), müssen die entsprechenden Transportkoeffizienten als voneinander abhängig betrachtet werden. Deswegen genügt die Kenntnis von einem der drei Koeffizienten, um das Verhalten der anderen Koeffizienten zu beschreiben. Am Beispiel von Konstantan sind die drei thermoelektrischen Transportkoeffizienten in Abbildung 2.6 dargestellt.



**Abbildung 2.6.:** Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten, des Peltier-Koeffizienten und des Thomson-Koeffizienten am Beispiel von Konstantan [Heikes und Ure, 1961, S.316].

## 2.3. Theoretische Beschreibung des Seebeck-Koeffizienten

Ausgehend von den Onsagerschen Symmetrierelationen ist eine Verknüpfung der verschiedenen thermoelektrischen Effekte möglich. Um jedoch eine detaillierte Beschreibung für einen der Koeffizienten zu erhalten, genügt der Onsagersche Formalismus nicht.

Mit Hilfe einer kanonischen Beschreibung eines Ensembles ermöglicht der Formalismus nach Boltzmann eine mögliche Beschreibung der Transportkoeffizienten ausgehend von einer quantenmechanischen Beschreibung des elektronischen Systems in Einteilchennäherung mit Hilfe der Verteilungsfunktion  $g$ . Die Verteilungsfunktion ist durch die Ortskoordinate  $\vec{r}$  und die Translationsgeschwindigkeit  $\vec{v}$  charakterisiert. Dabei beschreibt die Boltzmannsche Theorie die Änderung der Verteilung unter ex-

tern einwirkenden Kräften  $\vec{F}_{\text{ext}}$ . Des Weiteren wird der Impuls  $\vec{p}$  für die Beschreibung benötigt, der jedoch mit der Geschwindigkeit skaliert ist. Der zeitliche Verlauf ist in  $t$  und  $dt$  berücksichtigt.

$$g(\vec{r}, \vec{p}, t) = \underbrace{g(\vec{r} - \vec{v} dt, \vec{p} - \vec{F}_{\text{ext}} dt, t - dt)}_{\text{Translationsterm}} + \underbrace{\left( \frac{\partial g}{\partial t} \right)_{\text{Koll.}}}_{\text{Kollisionsterm}} dt \quad (2.39)$$

Dabei enthält die Boltzmann-Gleichung (Gleichung 2.39) einen Term, welcher das kanonische Ensemble hinsichtlich seiner Translation beschreibt. Zusätzlich zu diesem Term müssen die Streuprozesse berücksichtigt werden, welche im Kollisionsterm enthalten sind. Die Mott-Jones-Gleichung [Mott und Jones, 1958] (Gleichung 2.40) stellt die Entwicklung des Seebeck-Koeffizienten für entartete System aus dem Boltzmann-Ansatz dar. Dabei sind  $\mu$  das Fermi-Niveau bzw. das elektro-chemische Potential und  $e_0$  die Elementarladung.

$$\alpha = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e_0} \left( \frac{\partial \log(\sigma(E))}{\partial E} \right)_{E=\mu} \quad (2.40)$$

### 2.3.1. Degenerierte Systeme

Durch das Bilden der Ableitung von Gleichung 2.40 erhält man den Seebeck-Koeffizienten, welcher von der Temperatur  $T$ , der Elementarladung  $e_0$  und der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  und deren Ableitung nach der Energie  $\sigma'$  abhängt.

$$\alpha = -\frac{\pi^2}{3e_0} k_B^2 T \left. \frac{\sigma'}{\sigma} \right|_{E=\mu} \quad (2.41)$$

Die elektrische Leitfähigkeit ergibt sich aus der Zustandsdichte  $D(E)$ , der Streuzeit  $\tau$  und der mittleren Elektronengeschwindigkeit  $v(E)$ .

$$\sigma = \sigma(E) = e_0^2 \tau(E) \cdot v^2(E) \cdot D(E) \quad (2.42)$$

Es zeigt sich an dieser Stelle, dass der Seebeck-Koeffizient maßgeblich durch die elektrische Leitfähigkeit und deren Ableitung definiert ist. Des Weiteren besteht

ein linearer Zusammenhang zur Temperatur. Aufgrund der Tatsache, dass die elektronische Struktur eines beliebigen Materials in der elektrischen Leitfähigkeit über die elektronische Zustandsdichte enthalten ist, lässt sich mit Gleichung 2.42 der Seebeck-Koeffizient modellieren.

Für quasifreie Elektronen (parabolische Näherung) ergibt sich der Seebeck-Koeffizient durch Einsetzen von Gleichung 2.42 in Gleichung 2.41. Für metallähnliche Materialien sind folgende Zusammenhänge gegeben:  $D(E) \propto \sqrt{E}$ ,  $v^2(E) = \frac{2E}{m}$ , wobei  $m$  die Masse des Ladungsträgers ist.

$$\alpha = \pm \frac{\pi^2}{3e_0} k_B^2 T \left( \frac{\tau'}{\tau} + \frac{3}{2\mu} \right) \quad (2.43)$$

Für Systeme mit degenerierten Elektronen (Metalle & hoch dotierte Halbleiter) zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem Seebeck-Koeffizient und der Temperatur. Weiterhin kann für Metalle angenommen werden, dass die Streuzeit energieunabhängig ist,  $\tau' = 0$ . Durch Einsetzen der Fermi-Energie anstelle des elektrochemischen Potentials ( $\mu = E_F$  in erster Näherung) in Gleichung 2.43 ergibt sich der Seebeck-Koeffizient zu:

$$\begin{aligned} E_F &= \frac{\hbar^2}{2m^*} (3\pi^2 c)^{\frac{2}{3}} \\ \alpha &= \frac{4\pi^2}{e_0 \hbar^2} m^* k_B^2 T \left( \frac{\pi}{3c} \right)^{\frac{2}{3}} \end{aligned} \quad (2.44)$$

Es zeigt sich, dass der Seebeck-Koeffizient in degenerierten Ladungsträgersystemen ausschließlich von der effektiven Masse  $m^*$ , der Temperatur  $T$  und der Ladungsträgerkonzentration  $c$  abhängt. Weiterhin erkennt man, dass sich der Seebeck-Koeffizient mit einer energieunabhängigen Streuzeit linear verhält und am absoluten Temperatur-Nullpunkt verschwindet.

Der Seebeck-Koeffizient ist indirekt proportional zur Fermi-Energie. Eine ausführliche Herleitung des geschilderten Zusammenhangs kann in Anhang C 1 nachgelesen werden.

### 2.3.2. Nicht-degenerierte System

Bei nicht entarteten Systemen ist die Energielücke zwischen dem elektro-chemischen Potential und der Transportenergie  $E_T - \mu$  im Gegensatz zu den entarteten Ladungsträgersystemen nicht aufgehoben. Das führt dazu, dass alle energieabhängigen Terme durch die Temperatur als thermische Energie angeregt werden können. Damit verläuft der Seebeck-Koeffizient reziprok proportional zur Temperatur [Nolas et al., 2001, S. 41].

$$\alpha = \pm \frac{k_B}{e_0} \left( \frac{E_T - \mu}{k_B T} - r - \frac{5}{2} \right) \quad (2.45)$$

Dabei bezeichnet  $E_T$  die Transportenergie,  $\mu$  das chemische Potential und  $r$  ist ein Term, welcher die Streuprozesse im Material charakterisiert. Im Fall von Silizium kann  $r$  mit 0.5 angenommen werden [Goldsmid und Sharp, 1999; Pipe, 2002]. Details zur Bedeutung des Streufaktors  $r$  können in [Heikes und Ure, 1961, S. 40] nachgelesen werden.

### 2.3.3. Multibandeffekte

Es ist möglich, dass der Transport von Ladungsträgern in unterschiedlichen Bändern statt findet. Gründe hierfür können besondere Materialeigenschaften sein. Beispielsweise werden Ladungsträger in intrinsischen Halbleitern oberhalb von 0 K in zwei Bändern transportiert. Auch in der unmittelbaren Umgebung eines p-n Überganges findet der Ladungsträgertransport in zwei Bändern statt. Um ein System mit zwei Transportbändern zu beschreiben, wird die Annahme gemacht, dass das System von außen betrachtet stromlos ist  $i_1 + i_2 = 0$  [Goldsmid und Sharp, 1999; Nakwaski, 1983; Nolas et al., 2001] (vergleiche auch Abschnitt 2.1.1, S. 11). Mit der Annahme, dass

sich die Querschnittsfläche zwischen Material 1 und 2 nicht ändert folgt:

$$\vec{j}_{1,2} = \sigma_{1,2} (\vec{E} - \alpha_{1,2} \vec{\nabla} T) \quad (2.46)$$

$$0 = \vec{E} (\sigma_1 + \sigma_2) - \vec{\nabla} T (\sigma_1 \alpha_1 + \sigma_2 \alpha_2) \quad (2.47)$$

$$\alpha_{\text{ges}} = \frac{\vec{E}}{\vec{\nabla} T} = \frac{\sigma_1 \alpha_1 + \sigma_2 \alpha_2}{\sigma_1 + \sigma_2} \quad (2.48)$$

Damit kann der resultierende Seebeck-Effekt in einem System von zwei Transportbändern als Mittelwert der einzelnen Seebeck-Koeffizienten verstanden werden, wobei die zwei Seebeck-Koeffizienten einer Wichtung unterliegen. Der Seebeck-Koeffizient mit der höheren zugehörigen elektrischen Leitfähigkeit dominiert den resultierenden Seebeck-Koeffizienten. Für ein System mit  $N$  unterschiedlichen Bändern gilt:

$$\alpha_{\text{ges}} = \frac{\sum_{i=1}^N \alpha_i \sigma_i}{\sum_{i=1}^N \sigma_i} \quad (2.49)$$

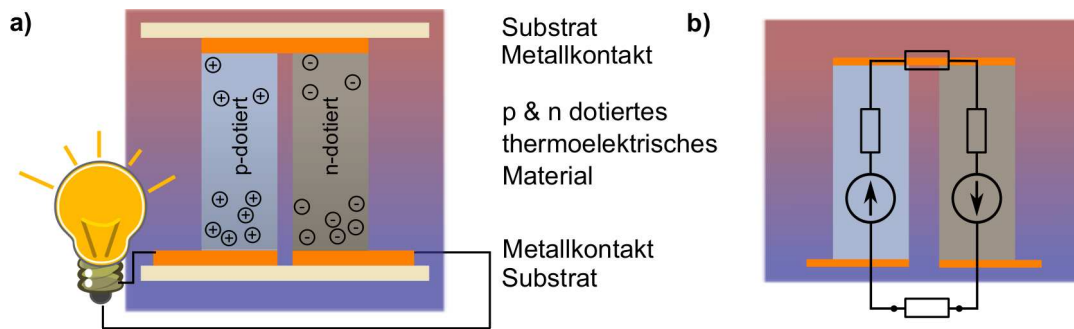
## 3. Der Thermoelektrische Generator

Das Konzept konventioneller thermoelektrischer Generatoren hat sich in den letzten Jahrzehnten nicht wesentlich verändert. Die Funktionsweise des konventionellen TEG sowie die Funktionsweise des p-n TEG werden hier vorgestellt.

### 3.1. Der konventionelle thermoelektrische Generatoren

Thermoelektrische Generatoren fanden ihre erste Anwendung schon vor vielen Jahrzehnten. Die wahrscheinlich prominenteste aller Verwendungen sind verschiedene NASA-Missionen, bei denen die elektrische Versorgung der Raumsonden über einen Radioisotopen thermoelektrischen Generator (RTG) statt fand [Bennett, 2006; Bennett et al., 2006; Furlong und Wahlquist, 1999]. Die TEG's der ersten Satelliten (1961) basierten auf Tellur. Ab 1976 wurden die thermoelektrischen Materialien auf eine Silizium Germanium Legierung umgestellt [Bennett, 2006]. Die Gründe, weshalb die Satelliten mit thermoelektrischen Modulen ausgerüstet wurden, sind unter anderem [Furlong und Wahlquist, 1999]:

- Langlebigkeit (Pu-238 zeigt sich eine jährliche Leistungsabnahme von 0.8%)
- Unabhängigkeit von der Sonne



**Abbildung 3.1.:** a) Aufbau und b) Ersatzschaltbild eines konventionellen TEG. Jeder einzelne Schenkel liefert einen Spannungsbeitrag und verfügt über einen elektrischen Widerstand. Zusätzlich tragen die elektrischen Kontakte zum Widerstand bei.

- unter Extrembedingungen verwendbar (Staub, hohe Temperaturunterschiede, Strahlenbelastung)
- extrem hohe Zuverlässigkeit (Voyager-Sonden sind seit 35 Jahren unterwegs)

Im General-Purpose Heat Source Radioisotope Thermoelectric Generator GPHS-TEG (seit 1989) wird die Zerfallswärme von zirka 8.1 kg Pu-238 genutzt. Diese erzeugen einen Temperaturgradienten, der über einem thermoelektrischen Generator aus einer Silizium Germanium Legierung abfällt [Bennett et al., 2006]. In der Voyager-Mission konnten mit Radioisotopen thermoelektrischen Generatoren RTEG's Temperaturdifferenzen von zirka 700 K genutzt werden [Furlong und Wahlquist, 1999].

#### 3.1.1. Funktion des konventionellen thermoelektrischen Generators

Ein herkömmlicher thermoelektrischer Generator basiert auf einer beliebigen Anzahl von Schenkelpaaren, die aus einem p und einem n-dotierten Block bestehen (vergl. Abbildung 3.1). Die verschiedenen Schenkel sind miteinander über eine Metallbrücke verbunden. Über jedem einzelnen Block fällt eine Temperaturdifferenz ab,



sodass eine elektrische Spannung durch den Seebeck-Effekt abgegriffen werden kann. Durch die elektrische Reihenschaltung der einzelnen Schenkel wird die Spannung aufsummiert. Die Schenkel einschließlich der Metallkontaktbrücken werden auf einem Substrat, meist ein Keramiksubstrat, gehalten. Damit ist der elektrische Kontakt auch für die mechanische Stabilität des Generators verantwortlich, was insbesondere an der heißen Seite der Struktur eine besondere technologische Herausforderung darstellt.

Thermoelektrische Generatoren sind aufgrund ihres allgemein geringen Innenwiderstandes in der Lage, trotz ihrer vergleichsweise kleinen Ausgangsspannung, einen hohen elektrischen Strom zu generieren.

Mit der so aufgebauten Struktur lassen sich Temperaturgradienten jeder Art nutzen, um einen elektrischen Strom zu generieren.

Kraemer et al. haben ein Konzept vorgestellt, um Sonnenlicht zu absorbieren und in Wärme umzuwandeln, sodass der entstehende Temperaturgradient über einen solar-thermoelektrischen Generatoren STEG in elektrischen Strom umgewandelt wird [Kraemer et al., 2011; Mizoshiri et al., 2012].

#### Wirkungsgrad eines thermoelektrischen Generators

Der Wirkungsgrad eines thermoelektrischen Generators wird durch Bilanzierung der Leistungen erhalten [Heikes und Ure, 1961, S. 477, Gleichung 15.64]. Der komprimierte Ansatz der Herleitung von Gleichung 3.1 befindet sich im Anhang (S. B 1).

$$\eta = \underbrace{\frac{\Delta T}{T_h}}_{\eta_{\text{Carnot}}} \underbrace{s \frac{1}{(1+s) - \frac{1}{2} \frac{\Delta T}{T_h} + \frac{KR}{\alpha^2 T_h} (1+s)^2}}_{\eta_{\text{Material}}} \quad (3.1)$$

Es zeigt sich, dass der Wirkungsgrad eines thermoelektrischen Generators durch den Wirkungsgrad der Carnot-Maschine  $\eta_{\text{Carnot}} = \frac{\Delta T}{T_h}$  begrenzt ist, wobei  $\Delta T$  die Temperaturdifferenz zwischen der warmen ( $T_h$ ) und der kalten Generatorseite ist.

### 3. Der Thermoelektrische Generator

---

Zusätzlich weist der Wirkungsgrad einen Term auf, der durch das Material und die Geometrie definiert ist. Hier sind  $s$ ,  $K$ ,  $R$  und  $\alpha$  das Widerstandsverhältnis  $s = R_{\text{Last}}/R_{\text{intern}}$ , der thermische Leitwert, der elektrische Widerstand des Generators und die Summe der Seebeck-Koeffizienten des verwendeten Materials.

Um den Wirkungsgrad des TEG möglichst nahe an dem des Carnot-Prozesses zu optimieren, sollten das Augenmerk auf zwei Punkte gelegt werden. Einerseits sollte das Produkt  $RK$  möglichst klein ausfallen. Andererseits kann das Widerstandsverhältnis  $s$  optimiert werden.

Eine Kennziffer  $ZT$  für thermoelektrische Generatoren ermöglicht den Vergleich verschiedener TEGs. Die Kennziffer besteht aus dem Seebeck-Koeffizient  $\alpha$ , dem elektrischen Widerstand und dem thermischen Leitwert des TEGs.

$$ZT = \frac{\alpha^2}{RK} \quad (3.2)$$

Der optimale Widerstand ergibt sich durch:

$$\frac{\partial \eta}{\partial s} = 0 \quad (3.3)$$

$$\Rightarrow s_{\text{opt}} = \sqrt{1 + Z\bar{T}} \quad (3.4)$$

Der Widerstand eines thermoelektrischen Generators für einen maximierten Wirkungsgrad, ergibt sich zu [Heikes und Ure, 1961, S. 477] (detaillierte Rechnung siehe Anhang: S. B 1):

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_k} \frac{\sqrt{1 + Z\bar{T}} - 1}{\underbrace{\sqrt{1 + Z\bar{T}} + \frac{T_k}{T_h}}_{\eta_{ZT}}} \quad (3.5)$$

Für große Temperaturdifferenzen geht der Quotient  $T_k/T_h$  gegen Null. Für ein gutes Material mit einer ausreichend optimierten Gütezahl kann  $\eta_{ZT}$  im Grenzwert gegen eins gehen, womit der Gesamtwirkungsgrad dem des Carnot-Prozesses entspricht.

Dieser Grenzwert ist jedoch ausschließlich theoretischer Natur. In realen Festkörpern sind die elektrische Leitfähigkeit und die thermische Leitfähigkeit des elektronischen Systems durch das Wiedemann-Franz-Gesetz bestimmt. Zusätzlich gibt es einen Zusammenhang zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und dem Seebeck-Koeffizienten, sodass sich  $ZT$  nicht beliebig optimieren lässt und damit der Wirkungsgrad thermoelektrischer Generatoren immer unterhalb dem des Carnot-Prozesses liegt. Derzeit gilt für handelsübliche TEGs, dass die verbauten Materialien eine Gütezahl  $ZT \approx 1$  zeigen.

Analog zu der Generatorgütezahl  $ZT$  wird eine Materialgütezahl  $zT$  eingeführt, mit der sich eine obere Wirkungsgradgrenze eines Generators vorhersagen lässt. Für eine effiziente Umwandlung von thermischer Energie in elektrische Energie ist es nötig,  $zT$  zu optimieren, da sich durch  $zT$  der Wirkungsgrad sehr gut beeinflussen lässt.

$$zT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa_{\text{Phonon}} + \kappa_{\text{Elektron}}} T \quad (3.6)$$

Die dimensionslose Gütezahl  $zT$  ist durch den Seebeck-Koeffizienten  $\alpha$ , die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$ , die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  und die Temperatur, definiert. Es sollte bedacht werden, dass die Transportkoeffizienten selbst auch über eine Temperaturabhängigkeit verfügen.

Es zeigt sich, dass sich die drei Transportkoeffizienten durch gezielte Materialentwicklung nicht unabhängig von einander optimieren lassen [Snyder und Toberer, 2008].

Die wichtigsten Ansätze und Konzepte zur Verbesserung der Gütezahl  $zT$  werden später kurz erläutert.

#### 3.1.2. Leistungsanpassung

Die Optimierung eines thermoelektrischen Generators lässt verschiedene Lösungsstrategien zu. Ein konventioneller thermoelektrischer Generator kann hinsichtlich seiner speziellen Anwendung zugeschnitten werden. Das heißt, dass sowohl eine elektrische als auch eine thermische Leistungsanpassung vorgenommen werden kann und sollte. Da der Wärmestrom im TEG vom Wärmeleitwert aber auch vom elektrischen Innenwiderstand und Lastwiderstand abhängt, ist eine optimale Anpassung für die größt mögliche Temperaturdifferenz und maximalem Wärmestrom bei best möglicher elektrischer Leistungsabgabe unbedingt nötig [Apertet et al., 2012a].

##### Elektrische Leistungsanpassung

Für eine optimale elektrische Leistungsanpassung unter Vernachlässigung der thermischen Anpassung ist die folgende Bedingung, welche das Verhältnis zwischen der elektrischen Last des Verbrauchers  $R_{\text{Last}}$  und dem Innenwiderstand des TEG  $R_{\text{intern}}$  beschreibt, zu erfüllen [Apertet et al., 2012a]:

$$\frac{R_{\text{Last}}}{R_{\text{intern}}} = 1 + \frac{Z\bar{T}}{\frac{K_{\text{Kontakt}}}{K_{I=0}} + 1} \quad (3.7)$$

Die optimale Anpassung ist abhängig vom Verhältnis des thermischen Leitwerts  $K_{\text{Kontakt}}$  und  $K_{I=0}$ . Ersterer ist der thermische Leitwert des Systems, an welches der TEG angekoppelt ist, während der zweite Wert den thermischen Leitwert des TEG beschreibt, wenn kein elektrischer Strom durch den Generator fließt. Der elektrische Innenwiderstand hängt von der Anzahl der p- und n-dotierten Schenkel  $N_p$  und  $N_n$  und deren einzelnen Innenwiderständen  $R_p$  und  $R_n$ , sowie von den Kontaktwiderständen  $R_{\text{Kontakt}}$  der Übergänge ab.

$$R_{\text{intern}} = 2(N_p + N_n) R_{\text{Kontakt}} + N_p R_p + N_n R_n \quad (3.8)$$

Die in Gleichung 3.7 beschriebene Leistungsanpassung ist nicht intuitiv ( $R_{\text{Last}} = R_{\text{intern}}$ ). Die Ursache hierfür liegt in der Berücksichtigung der Wärmekontaktwiderstände an der warmen und kalten Seite  $K_{\text{Kontakt}}^{-1} = K_{\text{kalt}}^{-1} + K_{\text{warm}}^{-1}$  sowie vom thermischen Innenwiderstand des Generators.

Da der elektrische Widerstand eines Schenkels von dessen Geometrie abhängt (Querschnittsfläche und Länge), kann der elektrische Widerstand des Generators nicht nur durch Dotierung sondern auch durch geometrische Anpassung angepasst werden [Heikes und Ure, 1961; Yazawa und Shakouri, 2011]. Die optimale geometrische Anpassung legt das Verhältnis der Querschnittsfläche der einzelnen Schenkel des p und n-dotierten Materials fest [Heikes und Ure, 1961, S. 464, 468]:

$$\left(\frac{A_p}{A_n}\right)^2 = \frac{\sigma_n \kappa_n}{\sigma_p \kappa_p} \quad (3.9)$$

## 3.2. Optimierungsmöglichkeiten für thermoelektrische Materialien

### Phonondrag-Effekt

Der Phonondrag-Effekt ist auf die Wechselwirkung zwischen Phononen und Elektronen zurückzuführen. Phononen, welche durch die Temperatur hervorgerufen werden, übertragen einen Impuls auf das elektronische System, wodurch der Seebeck-Effekt erhöht wird. Das heißt, der Wärmestrom unterstützt das Ausbilden einer elektrischen Spannung. Jedoch ist der Wirkungsquerschnitt für einen solchen Streuprozess bei niederenergetischen Phononen größer als bei hochenergetischen Phononen [Heikes und Ure, 1961; Nolas et al., 2001]. Deshalb wird der Phonondrag-Effekt eher bei niedrigen Temperaturen, weit unterhalb der Raumtemperatur, beobachtet. Für sehr dünne Schichten (23 nm) von  $\text{FeSi}_2$  ist der Phonondrag-Effekt auch nahe der Raumtemperatur beobachtet worden [Hou et al., 2011]

Der Phonondrag-Effekt findet unter bestimmten Umständen auch in umgekehrte Richtung statt [Heikes und Ure, 1961, S. 72]. Elektronen sind in der Lage ihren Impuls an Phononen zu übertragen, wodurch der Peltier-Effekt verbessert wird. In diesem Fall übertragen die Elektronen einen Impuls auf das Phononensystem.

Da der Phonondrag-Effekt auf einer Elektron-Phonon-Wechselwirkung basiert, sollte der Effekt nicht mit dem Thomson, Seebeck oder Peltier-Effekt verwechselt werden. Der Phonondrag Effekt wirkt sich verstärkend auf die soeben genannten Effekte aus. Dennoch ist für die Beschreibung der thermoelektrischen Effekte an sich keine Elektron-Phonon-Wechselwirkung nötig.

#### **Manipulation der elektronischen Zustandsdichte durch niederdimensionale Strukturen**

Niederdimensionale Systeme zeigen eine veränderte elektronische Zustandsdichte. Diese kann zu einer Verbesserung der thermoelektrischen Materialeigenschaften führen. Durch die Zustandsdichte wird insbesondere der Seebeck-Effekt aber auch die elektrische Leitfähigkeit beeinflusst [Dresselhaus et al., 2007; Pichanusakorn und Bandaru, 2010]. Der Vorteil dieser niederdimensionalen Systeme besteht darin, dass sich sowohl der Seebeck-Koeffizient als auch die elektrische und die Wärmeleitfähigkeit unabhängig von einander beeinflussen lassen [Dresselhaus et al., 2007].

Messungen an Nanodrähten zeigen tatsächlich eine Verbesserung des Seebeck-Koeffizienten, jedoch nur unterhalb der Raumtemperatur [Boukai et al., 2008]. Jedoch wird vermutet, dass die Verbesserung eher mit dem Phonondrag-Effekt korreliert ist, als mit einer veränderten elektronischen Zustandsdichte. Weiterhin wird darauf hingewiesen, dass die elektrische Leitfähigkeit bei 10% bis 90% von dem der Siliziumvolumenproben liegt. Die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit wird auf eine verstärkte Elektronenstreuung an der Oberfläche der Nanodrähte zurückge-

führt. Der Anstieg des Seebeck-Koeffizienten bei niedrigeren Temperaturen konnte in einem anderen Experiment nicht reproduziert werden [Hochbaum, 2008]. Jedoch stellt sich bei Hochbaum heraus, dass die Wärmeleitfähigkeit durch stärkere Phononenstreuung reduziert wird, womit sich ein verbesserter ZT-Wert erklären lässt.

Chen et al. schlagen in einer theoretischen Arbeit vor, SiGe-Nanodrähte zu erzeugen, wodurch die Gütezahl ZT verbessert werden könnte [Chen et al., 2010].

Das Einbringen von 2-dimensionalen Quantenbarrieren [Tavkhelidze, 2009] aber auch 0-dimensionale Quantenpunkte [Zhou und Yang, 2011] können einen Beitrag zur Verbesserung von thermoelektrischen Eigenschaften liefern.

#### **Energiefilterung**

Der Ansatz des Energiefilterns beruht darin, das Material mit Energiebarrieren zu versehen, sodass niederenergetische Elektronen nicht zum elektrischen Transport beitragen können. Diese Elektronen fehlen dann in der Zustandsdichte des Materials, wodurch der Seebeck-Koeffizient stark ansteigt. Ein Nachteil dieses Ansatzes ist jedoch, dass auch die elektrische Leitfähigkeit durch das Filtern reduziert wird. Dadurch verfügt das Material über einen hohen Seebeck-Koeffizienten, dafür werden aber Nachteile bei der elektrischen Leitfähigkeit in Kauf genommen.

#### **Phononglas-Elektronenkristall**

Ein ähnliches Konzept wie das der Supergitter-Strukturen verfolgt der Ansatz des Phononglas-Elektronenkristalls. Die zu Grunde liegende Idee ist die, dass das Material die Eigenschaft haben soll, Phononen möglichst oft zu streuen, Elektronen jedoch möglichst ungehindert zu leiten. Das heißt, dass Elektronen möglichst selten gestreut werden. Dieser Ansatz wird häufig mit Kristallgittern verfolgt, die eine Käfigstruktur aufweisen und deren Zentrum ein leicht gebundenes, aber schwe-

res Metallatom (Rüttler) sitzt. Es zeigt sich, dass diese Kristallstrukturen über eine sehr niedrige Wärmeleitfähigkeit verfügen. Statistisch gesehen sind eine Vielzahl der Rüttler-Plätze nicht besetzt, weswegen sich keine delokalisierte Schwingung (Phonon) aufbauen kann. Damit können diese Schwingungen keine Energie transportieren, was zusätzlich die Wärmeleitfähigkeit senkt. Das Leitungsband für den elektrischen Transport ist jedoch von dem Metallatom nicht betroffen. Bekannte Materialien, welche über die genannten Eigenschaften verfügen, sind Clathrate bzw. Käfigeinschlussverbindungen und Skutterudite [Rowe, 2006].

#### **Supergitter-Strukturen**

Das Konzept von Supergitter-Strukturen bezeichnet die Idee, Phononen zu streuen und Elektronen passieren zu lassen (Rowe [2006]). Dies geschieht durch eine kontrollierte Strukturierung des Materials, wobei das System aus mehreren Schichten alternierender Materialien aufgebaut ist. Die besondere Herausforderung für solche Schichtstrukturen besteht darin, Materialien zu verwenden, deren Phononendispersionen keinen gemeinsamen Zustand aufweisen. Das bedeutet, ein Phonon, welches von Material A nach Material B wechselt, findet in B keinen Zustand und kann deswegen nicht die Grenzfläche passieren [Böttner et al., 2006; Harman et al., 2000; Pichanusakorn und Bandaru, 2010; Vashaee und Shakouri, 2004; Venkatasubramanian, 2001; Vineis et al., 2010].

#### **Nanokomposite**

Ein weiterer Ansatz, die Wärmeleitfähigkeit gezielt zu unterdrücken, liegt in Nanokompositmaterialien. Die zugrunde liegende Idee ist die, ein Material zu erschaffen, welches über möglichst viele Grenzflächen verfügt, damit viele Streuzentren für Phononen entstehen. Dafür wird mikro- und nanokristallines Pulver verdichtet, sodass



die jeweiligen Mikro- bzw. Nanostrukturen erhalten bleiben. Durch gezieltes Dotieren des Materials bei der Synthese können die elektrischen Eigenschaften beeinflusst werden. Zusätzlich kann durch das Bilden von Legierungen die Wärmeleitfähigkeit weiter gesenkt werden. Dieser Effekt lässt sich sehr gut am Beispiel von Silizium-Germanium Legierungen nachvollziehen [Bux et al., 2009; Dresselhaus et al., 2007; Mingo et al., 2009; Minnich et al., 2009; Vineis et al., 2010; Zide et al., 2005].

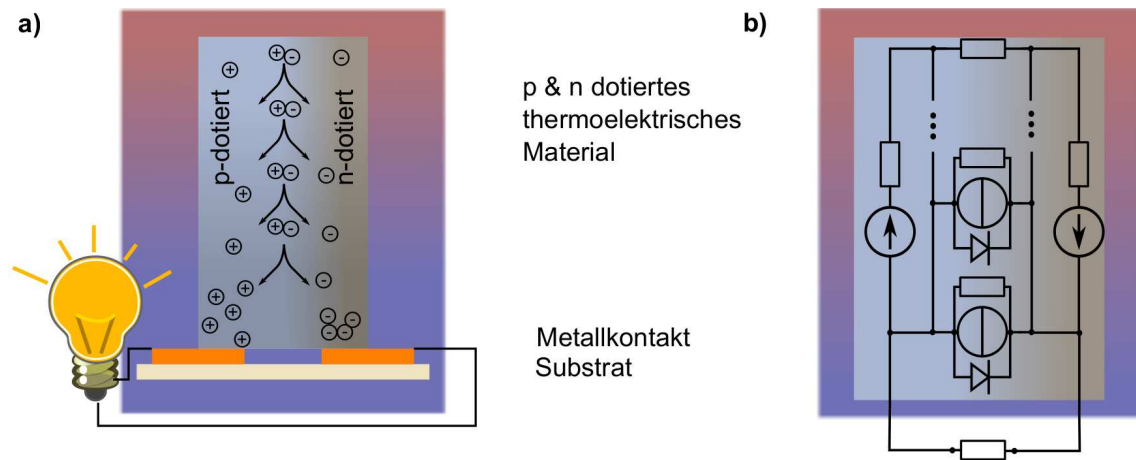
### **3.3. Der p-n Übergang für die thermoelektrische Anwendung: ein neues Konzept**

Unabhängig von den vorgestellten Möglichkeiten thermoelektrische Materialien zu verbessern, bzw. einen thermoelektrischen Generator an die jeweiligen Bedingungen anzupassen, werden auch neue Konzepte für die thermoelektrische Energiekonversion erarbeitet. Beispielsweise können der p-dotierte und der n-dotierte Schenkel direkt in Kontakt gebracht werden [Hagelstein und Kucherov, 2002; Kettemann und Guillemoles, 2002; Kucherov et al., 2005; Kumpeerapun, 2007; Span et al., 2006; Yang et al., 2001].

Hagelstein und Kucherov untersuchen experimentell wie sich seriell verbundene p-n Übergänge, im Temperaturgradienten verhalten. Sie zeigen, dass eine stark dotierte Emitterschicht (Dicke: wenige  $\mu\text{m}$ ) und eine p-dotierte Barriere auf einer niedrig dotierten n-Schicht (Dicke:  $\approx 1\text{ mm}$ ) eine verbesserte Energieumwandlung zeigen [Kucherov et al., 2005]. Die Struktur hat ein npin Reihenfolge.

Die im Folgenden diskutierte Struktur unterscheidet sich von den bisherigen dadurch, dass der p-n Übergang parallel zum Temperaturgradienten liegt [Span et al., 2007, 2006; Wagner et al., 2007, 2006].

Dadurch entsteht ein System, in dem der p-dotierte Bereich und der n-dotierte



**Abbildung 3.2.:** Konzept des thermoelektrischen Generators mit p-n Übergang. a) Durch den direkte Kontakt zwischen dem p- und n-dotiertem Gebiet bildet sich ein p-n Übergang aus, in dem thermisch generierte Ladungsträger getrennt werden sollen. b) Vereinfachtes Ersatzschaltbild des thermoelektrischen Generators mit p-n Übergang. Der Übergang zwischen den unterschiedlich dotierten Gebieten kann durch eine Diode, einen Parallelwiderstand und eine Stromquelle beschrieben werden.

Bereich parallel miteinander verbunden sind. Zusätzlich zu den unterschiedlich dotierten Bereichen ist auch der Übergangsbereich parallel geschaltet. In Abbildung 3.2a) ist das Konzept dargestellt. Dieser Übergangsbereich könnte einen positiven Einfluss auf die Gesamtleistung im Vergleich zu einer konventionellen Struktur haben [Span et al., 2006]. Der p-n Übergang soll helfen, thermisch generierte Ladungsträger zu separieren (siehe Abbildung 3.2a). Dazu eignen sich insbesondere Systeme mit einer hohen Dichte von Störstellenzuständen zwischen den Bändern. Mit Hilfe der Störstellen sollen die Ladungsträger generiert werden, die somit als Stromquelle im Generator zu betrachten sind (siehe Abbildung 3.2b). Dieses Konzept wird in der vorliegenden Arbeit experimentell untersucht.

### 3.3.1. Literaturüberblick

Ansätze für eine thermoelektrische Nutzung von p-n Übergängen gibt es einerseits, um photovoltaische Anlagen zu verbessern [Kettemann und Guillemoles, 2002; Parrott, 1996], andererseits auch, um alternative Konzepte für thermoelektrische Generatoren (vergleiche Absatz 3.1) zu erarbeiten [Span et al., 2006].

Yang et al. [2001] haben gezeigt, dass es möglich ist, einen p-n Übergang mit diodenähnlichen Eigenschaften durch Heißpressen von p- und n-dotiertem thermoelektrischen Material herzustellen. Für die p-dotierte Seite haben sie eine Bismut-Tellurid Antimon-Tellurid Legierung  $((\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,75})$  verwendet. Die n-dotierte Seite wurde mit einer Bismut-Selenid Antimon-Tellurid Legierung realisiert  $((\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0,05}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,95})$ . Die unterschiedlich dotierten Materialien wurden durch Heißpressen bei 420 °C für eine Stunde bei einem Druck von 1,2 GPa versintert. Der auf die Art erhaltene Pressling hat zwei unterschiedlich dotierte Bereiche. Mit einer ortsabhängigen Widerstandsmessung können diese unterschiedlich dotierten Bereich identifiziert werden. Zusätzlich kann auch der Übergangsbereich, in dem sich ein deutlich erhöhter Widerstand zeigt, zugeordnet werden. Dieser Übergangsbereich zeigt eine Ausdehnung von circa 100  $\mu\text{m}$ . Durch Einschneiden mit einer Säge wird ein Teil des Übergangsbereichs entfernt, sodass ein U-geformtes Materialstück zurückbleibt. Mit Hilfe geometrischer Überlegungen wird ein Modell vorgeschlagen, welches den Seebeck-Effekt des bipolaren U-geformten Materials beschreibt (vergl. Formel 3.10), ohne dabei auf den Einfluss einer möglichen Raumladungszone einzugehen.

$$\alpha_{pn} = (|\alpha_p| + |\alpha_n|) \left(1 - \frac{h_i}{h}\right) + (|\alpha_p| - |\alpha_n|) \frac{h_i}{h} \quad (3.10)$$

Dabei sind  $h$  und  $h_i$  die Gesamtlänge der Form und die Länge des Bereiches, in dem der p und der n-dotierte Bereich verbunden sind. Die Länge des eingesägten Schlitzes entspricht  $h - h_i$ . Gleichung 3.10 stellt eine Geradengleichung dar, welche

durch zwei Extremfälle definiert ist:

$h_i = 0 \Rightarrow \alpha_{pn} = |\alpha_p| + |\alpha_n|$ : Im Fall, dass das Zwischenstück eine Länge von Null hat, ist der resultierende Seebeck-Koeffizient die Summe der einzelnen Seebeck-Koeffizienten, analog zu dem eines herkömmlichen TEG.

$h_i = h \Rightarrow \alpha_{pn} = |\alpha_p| - |\alpha_n|$ : Im Fall eines Blocks (eine U-Form existiert hier nicht), ist das System als eine Parallelschaltung von Spannungsquellen zu betrachten. Die resultierende Spannung der Parallelschaltung ergibt sich, durch lineare Superposition der elektrischen Felder, die die Spannung hervorrufen:

$$E = E_1 + E_2 \quad (3.11)$$

$$= (\alpha_1 + \alpha_2) \vec{\nabla} T \quad (3.12)$$

Da die hier vorliegenden elektrischen Felder aufgrund der unterschiedlichen Polarität der Seebeck-Koeffizienten entgegengesetzt sind, ist die resultierende Spannung des Blocks pro Einheitstemperaturdifferenz die Differenz der jeweiligen Seebeck-Koeffizienten.

Bei der Betrachtung des resultierenden gesamten Seebeck-Koeffizienten wird der Einfluss des Übergangsbereiches zwischen den unterschiedlichen Majoritätsladungsträgern unberücksichtigt gelassen. Es wird nicht untersucht, wie sich der p-n Übergang auf die thermoelektrischen Eigenschaften auswirkt.

In einem vergleichbaren Experiment wird p-dotiertes  $\text{Bi}_{0,45}\text{Sb}_{1,55}\text{Te}_3$  Pulver auf kalt gepresstes n-dotiertem  $\text{Bi}_{1,6}\text{Sb}_{0,4}\text{Te}_3$  Material deponiert und bei  $180^\circ\text{C}$  und  $230^\circ\text{C}$  ausgeheizt [Kumpeerapun, 2007]. Die Proben zeigen eine deutlich nichtlineare Strom-Spannung-Charakteristik, wobei diese maßgeblich durch die Presstemperatur beeinflusst zu sein scheint. Bei niedrigerer Prozesstemperatur ist die Sperreigenschaft der Probe deutlich schlechter.

Kettemann und Guillemoles haben die Idee diskutiert, thermoelektrische Effekte in photovoltaische Strukturen zu nutzen [Kettemann und Guillemoles, 2002]. Dabei zogen sie ihre Motivation aus [Parrott, 1996]. Durch die Lichtabsorption baut sich über der Solarzelle ein Temperaturgradient auf. Sie zeigen, dass es möglich ist, unter Zuhilfenahme der thermoelektrischen Effekte, die Effizienz von photovoltaischen Strukturen über die Shockley-Queisser Grenze [Shockley und Queisser, 1961] anzuheben.

Das Konzept, einen p-n Übergang direkt für thermoelektrische Anwendungen zu nutzen wird erstmals von Span und Wagner vorgeschlagen [Span et al., 2006; Wagner et al., 2006]. In einer Strukturmodellierung wird untersucht, wie thermisch angeregte Ladungsträger durch einen p-n Übergang getrennt werden, wenn ein Temperaturgradient parallel zum p-n Übergang verläuft. Die getrennten Ladungsträger driften unabhängig voneinander in ihrem Gebiet von der warmen zur kalten Seite (ambipolare Drift). An der kalten Seite der Struktur können die so generierten Ladungsträger über eine Last rekombinieren. Ihren Simulationen liegt eine Devicestruktur von 20 mm Länge, 2,4 mm Breite zu Grunde. Diese Geometrie ist in drei unterschiedlich dotierte Gebiete unterteilt. Eine hoch dotiertes p-Gebiet, ein intrinsischer Bereich und ein hoch dotiertes n-Gebiet. Das intrinsische Gebiet soll zirka 100  $\mu\text{m}$  breit sein. Der Prozess der Generation von Ladungsträgern ist vergleichbar mit der Generation von Ladungsträgern in photovoltaischen Strukturen. Im Gegensatz zu diesen, wird jedoch die Energie zur Generation nicht vom einfallenden Licht genutzt. Die Ladungsträgerpaare sollen durch thermische Anregung generiert werden und so die Bandlücke überwinden. An dieser Stelle zeigt sich, dass für eine solche Anwendung eher Materialien in Betracht kommen, welche über eine kleine Bandlücke zwischen dem Dotierband und dem jeweiligen Transportband verfügen. Alternativ kommen auch Materialien in Frage, die über eine hohe Zustandsdichte von Störstellen unterhalb der Leitungsbandkante verfügen. Wenn die Störstellen durch Ladungsträger

besetzt sind, erhöht sich im Silizium die Generationswahrscheinlichkeit, weil die Phononenauswahlregel umgangen werden kann. Die Trennung der Ladungsträger am p-n Übergang erfolgt dadurch, dass durch die generierten Ladungsträger ein Gradient im elektro-chemischen Potential entsteht, was einen elektrischen Strom zufolge hat. Je nach Ladungsträgerart variiert jedoch die elektrische Leitfähigkeit mit dem Abstand zum p-n Übergang, weshalb Minoritätsladungsträger in Richtung des p-n Übergangs und darüber hinaus wandern und Majoritätsladungsträger am Wandern über den p-n Übergang gehindert werden [Würfel, 2000, S. 145].

Der Unterschied zwischen einem thermoelektrischen p-n Übergang und der Photovoltaik zeichnet sich durch den Abgriff der Ladungsträger aus. Der thermoelektrische p-n Übergang nutzt den angelegten Temperaturunterschied, um die getrennten Ladungsträger auf die kalte Seite des p-n Übergangs driften zu lassen. Hier können diese abgegriffen werden. Es zeigt sich, dass die Effizienz einer solchen Struktur maßgeblich von den geometrischen Abmessungen der Struktur abhängt [Wagner et al., 2006]. Insbesondere die Kontaktfläche zwischen p- und n-dotierten Bereich sollte möglichst groß gewählt werden. Die Breite des Übergangsbereiches sollte in der gleichen Größenordnung sein wie die Breite der gesamten TEG-Struktur.

Weitere Optimierungsmöglichkeiten bietet eine Kontrolle der Wärmeleitfähigkeit, um den Verlauf des Temperaturgradienten einzustellen. Über den Verlauf des Temperaturgradienten lässt sich die Generation und die Rekombination von Ladungsträgern beeinflussen. Span und Wagner schlagen am Beispiel von Silizium vor, mit Hilfe des graduellen Einbaus von Germanium die Wärmeleitfähigkeit zu optimieren [Wagner et al., 2007].

Fu et al. haben durch Simulationen gezeigt, dass ein Temperaturgradient entlang eines p-n Überganges zu Stromwirbeln führt [Fu et al., 2011]. Diese Tatsache ist auf einen Gradienten der elektrischen Leitfähigkeit und den Gradienten im Seebeck-Koeffizienten zurückzuführen, welche orthogonal zum Temperaturgradienten ausge-

richtet sind [Apertet et al., 2012b]. Die Aussage von Fu et al. lässt sich dementsprechend verallgemeinern. Ein jedes System, welches über unterschiedliche parallel geschaltete Seebeck-Spannungen und elektrische Leitfähigkeiten verfügt, wird bei einem transversalen Temperaturgradienten zur Ausprägung von Stromwirbeln neigen [Apertet et al., 2012b]. Weil in p-n Übergängen jeweils zwei der Leitfähigkeitsgradienten und der Seebeck-Effekt-Gradienten vorliegen, kommt es auch zu zwei Stromwirbeln [Fu et al., 2011]. Da jeder elektrische Strom ein magnetisches Feld zur Folge hat (Ampèresches Gesetz / Maxwellgleichungen), führen die Stromwirbel zu einem magnetischen Feld ähnlich, wie in einer Spule.

Als eine Folge der Stromwirbel haben Fu et al. eine reduzierte Wärmeleitfähigkeit vorhergesagt. Dem widersprechen jedoch Apertet et al. [Apertet et al., 2012b], indem sie die Verteilung der Jouleschen Wärme durch die Stromwirbel in die Energiebilanz mit aufnehmen. Die Arbeit von Fu et al. soll an dieser Stelle nicht geschmälert werden, geben sie doch einen guten Einblick in die elektrische Stromverteilung bei einem p-n Übergang mit transversalem Temperaturgradienten.

#### 3.3.2. Drift- und Diffusionsströme im thermoelektrischen p-n Übergang

Im folgenden Abschnitt wird der elektrische Strom am p-n Übergang untersucht. Dafür wird dieser in einen rechtwinkligen und einen parallelen Anteil zerlegt, wobei der p-n Übergang entlang y-Richtung verläuft.

$$\vec{j} = j_{\perp} \hat{e}_x + j_{\parallel} \hat{e}_y \quad (3.13)$$

Aufgrund der Existenz zweier unterschiedlicher Arten von Ladungsträgern am p-n Übergang (Elektronen und Löcher), entsteht an der Übergangsstelle für die jeweilige Ladungsträgerart ein sehr starker Konzentrationsgradient  $\vec{\nabla}n(\vec{r})$ . Aufgrund

des Gradienten im elektro-chemischen Potential sind die beweglichen Ladungsträger bestrebt, den Gradienten in der Ladungsträgerkonzentration auszugleichen. Dieser Ausgleich wird als Diffusion bezeichnet. Der Zusammenhang zwischen dem auftretenden Diffusionsstrom und der Triebkraft wird durch die Diffusionskonstante  $D$  beschrieben. Da die Ladungsträger durch die Diffusion den Bereich der Majoritätsladungsträger wechseln (dorthin, wo der entsprechende Ladungsträger ein Minoritätsladungsträger ist), rekombiniert ein Minoritätsladungsträger mit einem Majoritätsladungsträger. Die Folge ist, dass die Majoritätsladungsträgerkonzentration innerhalb einer bestimmten Zone abnimmt. Diese Umverteilung der beweglichen Ladungsträger hat zur Folge, dass die übergangsnahen Bereiche nicht mehr neutral in ihrer Gesamtladung sind. Diese Nichtneutralität führt zur Raumladungszone [Sze, 1981]. Freie Ladungsträger können in diesem Feld wandern. Die Bewegung der Ladungsträger in diesem Feld wird als Driftstrom bezeichnet. Die Stromverteilung  $\vec{j}_\perp$  im thermodynamischen Gleichgewicht (ohne Temperaturgradienten) zeichnet sich dadurch aus, dass sich die Triebkräfte von Drift und Diffusionsstrom gegenseitig aufheben. Deswegen fließt im thermodynamischen Gleichgewicht über den p-n Übergang kein elektrischer Strom [Sze, 1981, S. 85].

$$\vec{j}_\perp(\vec{r}) = - \underbrace{\sigma(\vec{r})\nabla_x\phi(\vec{r})}_{\text{Driftstrom}} - \underbrace{e_0D(\vec{r})\nabla_xn(\vec{r})}_{\text{Diffusionsstrom}} \quad (3.14)$$

Mit der Einstein-Gleichung ( $D = \frac{k_B T}{e_0} \mu$ ) und  $\nabla_x n = \frac{ne_0}{kT} (\nabla_x \mu - \nabla_x \phi)$  folgt:

$$\vec{j}_\perp = -\sigma(\vec{r})\nabla_x \mu \quad (3.15)$$

Das eingebaute elektrische Potential und der Gradient in der Ladungsträgerverteilung bilden das elektro-chemische Potential  $\mu$ , welches im thermodynamischen Gleichgewicht konstant ist,  $\mu = \text{konstant}$  [Gurevich et al., 1995; Sze, 1981], weswegen kein elektrischer Strom über den p-n Übergang fließt ( $\nabla_x \phi(\vec{r})$  und  $\nabla_x n(\vec{r})$  kompensieren einander). Wird das thermodynamische Gleichgewicht gestört, beispielsweise



durch das Generieren von Ladungsträgern, verändert sich das elektro-chemische Potential,  $\mu \neq \text{konstant}$ , wodurch eine treibende Kraft entsteht. Der Gradient in der unterschiedlichen elektrischen Leitfähigkeit von Elektronen und Löchern trennt die Ladungsträger auf [Würfel, 2000]. Dieser Vorgang ist von Solarzellen bekannt. Für eine korrekte Beschreibung wird das elektro-chemische Potential für Elektronen  $\mu^-$  und Löcher  $\mu^+$  separat betrachtet.

Wird der bis hierhin equilibrierte Zustand des p-n Übergangs durch einen Temperaturgradienten entlang der y-Achse erweitert, muss die Beschreibung der elektrischen Stromdichte durch einen entsprechenden Term für thermoelektrische Effekte (Thermodiffusion) erweitert werden [Fu et al., 2011; Gurevich et al., 1995]. Für ein fundamentales Verständnis soll vorerst der p-n Übergang als eine intrinsische Zone aufgefasst werden, in der Elektronen und Löcher gleichermaßen existieren. Alle im folgenden diskutierten Gradienten laufen parallel zum Temperaturgradienten. Der elektrische Strom für Löcher ist dann:

$$j_{\parallel}^+(\vec{r}) = -\sigma^+(\vec{r})\nabla_y\mu^+ - \underbrace{\sigma^+(\vec{r})\alpha^+(\vec{r})\nabla_yT(\vec{r})}_{\text{Thermodiffusion}} \quad (3.16)$$

$$\nabla_y\mu^+ = \frac{\partial\mu^+}{\partial n^+}\nabla_y n^+ + \frac{\partial\mu^+}{\partial T}\nabla_y T \quad (3.17)$$

$$j_{\parallel}^+(\vec{r}) = -\underbrace{\sigma^+(\vec{r})\frac{\partial\mu^+}{\partial n^+}\nabla_y n^+}_{\text{Diffusion}} - \underbrace{\sigma^+(\vec{r})\frac{\partial\mu^+}{\partial T}\nabla_y T(\vec{r})}_{\text{Drift}} - \underbrace{\sigma^+(\vec{r})\alpha^+(\vec{r})\nabla_y T(\vec{r})}_{\text{Thermodiffusion}} \quad (3.18)$$

Analog dazu setzt sich der elektrische Strom für Elektronen wie folgt zusammen:

$$j_{\parallel}^-(\vec{r}) = +\underbrace{\sigma^-(\vec{r})\frac{\partial\mu^-}{\partial n^-}\nabla_y n^-}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{\sigma^-(\vec{r})\frac{\partial\mu^-}{\partial T}\nabla_y T(\vec{r})}_{\text{Drift}} + \underbrace{\sigma^-(\vec{r})\alpha^-(\vec{r})\nabla_y T(\vec{r})}_{\text{Thermodiffusion}} \quad (3.19)$$

Der gesamte elektrische Strom  $j_{\parallel} = j_{\parallel}^+ + j_{\parallel}^-$  verschwindet vollständig (vorausgesetzt  $\alpha^+ = \alpha^-$  und  $\sigma^+ = \sigma^-$ ). Jedoch existiert ein Teilchenstrom (Ladungsträgerstrom).

Nun soll der Einfluss des p-n Übergangs analysiert werden. Bislang existierten ausschließlich ein Temperaturgradient und die Gradienten in den Teilchenzahlen

von Elektronen und Löchern. Beide Gradienten sind parallel zum p-n Übergang orientiert. Innerhalb der Raumladungszone gibt es für Elektronen und Löcher, bedingt durch die energetische Struktur des p-n Übergangs, einen Gradienten in der elektrischen Leitfähigkeit. Dieser ist orthogonal zum p-n Übergang ausgerichtet. Generierte Ladungsträger wandern mit der Thermodiffusion zum kalten Ende und überfluten den kalten Bereich. Dort verändern sie das elektro-chemische Potential, welches einen Strom von Ladungsträgern über den p-n Übergang zur Folge hat. Aufgrund der Leitfähigkeitsgradienten werden diese Ladungsträger getrennt.

Der TEG mit p-n Übergang hat eine vergleichbare Funktionsweise wie eine Solarzelle. In der Solarzelle entsteht der elektrische Strom, weil die durch Licht generierten Ladungsträger das elektro-chemische Potential verändern. Der Strom in dem p-n TEG entsteht, weil der elektrische Strom der Elektronen und Löcher parallel zum p-n Übergang das elektro-chemische Potential am kalten Ende des TEG verändern.

#### 3.3.3. Kreisströme durch Inhomogenitäten im

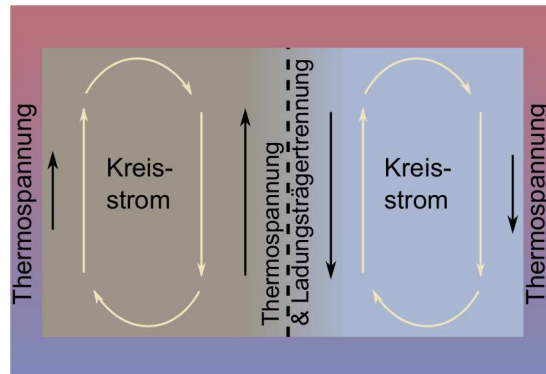
##### Seebeck-Koeffizient und der elektrischen Leitfähigkeit

Der folgende Abschnitt soll mit einem Gedankenexperiment gestartet werden. In diesem Experiment werden zwei unterschiedlich starke Spannungsquellen parallel geschaltet. Zusätzlich bekommt jede Spannungsquelle einen Widerstand. Die gesamte Spannung, die von den zwei parallelen Spannungsquellen abgegriffen wird ist:

$$U = \frac{U_1 R_2 + U_2 R_1}{R_1 + R_2} \quad (3.20)$$

Dies bedeutet jedoch, dass sich ein Kreisstrom aufbaut in dem eine Spannungsquelle die andere treibt. Der Kreisstrom kommt nur dann zum Erliegen, wenn das Verhältnis zwischen den Spannungsquellen und Widerstände gleich sind.

Die gleiche Situation lässt sich auch auf jeder Seite des p-n Übergangs im Tem-



**Abbildung 3.3.:** Stromwirbel im thermoelektrischen Generator mit p-n Übergang. Die Thermospannung nahe am p-n Übergang ist aufgrund der niedrigen Ladungsträgerkonzentration deutlich größer als weit vom p-n Übergang entfernt. Der elektrische Widerstand ist am p-n Übergang ebenfalls deutlich größer. Aufgrund dieser Inhomogenität baut sich ein Kreisstrom auf jeder Seite des thermoelektrischen Generators auf.

peraturgradient wiederfinde. Der Seebeck-Koeffizient ist abhängig von der Anzahl der freien Ladungsträger, die innerhalb der Raumladungszone vergleichsweise gering ist. Dem entsprechend, wird sich nahe dem p-n Übergang eine größere Thermospannung einstellen als weit vom p-n Übergang entfernt. Gleichzeitig ist die elektrische Leitfähigkeit nahe des p-n Übergangs vergleichsweise klein. In Bereichen mit hoher Ladungsträgerdichte, also weit vom p-n Übergang entfernt, ist die elektrische Leitfähigkeit größer. Durch den Seebeck-Effekt verschobene Ladungsträger werden über Bereichen mit hoher elektrischer Leitfähigkeit zurück zur warmen Seite wandern. Dadurch entsteht ein Kreisstrom [Fu et al., 2011].

An dieser Stelle sei angemerkt, dass alle Materialien mit Inhomogenitäten im Seebeck-Koeffizienten und in der elektrischen Leitfähigkeit aufgrund der beschriebenen Effekte auch zur Ausbildung von Kreisströmen neigen sollten (siehe dafür auch [Apertet et al., 2012b]). Die Situation ist für eine bessere Vorstellung in Abbildung 3.3 dargestellt. Wenn der p-n Übergang die unterschiedlich dotierten Bereiche vollständig von einander trennt, baut sich auf jeder Seite ein Stromwirbel auf. Die

### *3. Der Thermoelektrische Generator*

---

Wirbel der beiden Seiten laufen einander entgegengesetzt. Sollte der p-n Übergang nicht vollständig die p-dotierte Seite und die n-dotierte Seite von einander trennen, bildet sich ein Kreisstrom über der gesamten Struktur aus.

## 4. Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die wichtigsten experimentellen Methoden vorgestellt. Im Fokus stehen der Sinterprozess und ein eigens entwickelter Aufbau für die thermoelektrische Charakterisierung der Proben. Die zusätzlich genutzten Präparations-schritte und die verwendeten Charakterisierungsmethoden werden kurz vorgestellt.

### 4.1. Wahl des Materials

Für die Untersuchung des thermoelektrischen Nutzens von p-n Übergängen sollen in dieser Arbeit Silizium-Nanopartikel als Ausgangsmaterial dienen. Diese können an der Universität Duisburg-Essen sowohl p-dotiert als auch n-dotiert hergestellt werden. Des Weiteren ist nanostrukturiertes Silizium für seine guten thermoelektrischen Eigenschaften aufgrund der niedrigen Wärmeleitfähigkeit bekannt [Schierning et al., 2010, 2011; Stein et al., 2011]. Das nanostrukturierte Pulver soll in zwei Schichten unterschiedlicher Dotierung versintert werden. Es ist davon auszugehen, dass das versinterte Material eine hohe Dichte von Fehlstellen aufweist. Die Fehlstellen können dazu beitragen, Ladungsträger über die Bandlücke thermisch zu generieren, was zu einer verbesserten Effizienz führen kann [Span et al., 2007].

## 4.2. Probenpräparation

### 4.2.1. Partikelsynthese

Ein gutes Thermoelektrikum zeichnet sich durch eine niedrige Wärmeleitfähigkeit, eine hohe elektrische Leitfähigkeit und einen hohen Seebeck-Koeffizienten aus.

Bei der Herstellung derartiger Materialien gibt es zwei Möglichkeiten. Im top-down Ansatz werden makroskopische Strukturen durch hohe Energieeinträge, beispielsweise während Mahlverfahren und Ultraschall, zerlegt. Der Nachteil ist, dass das Endprodukt eine sehr breite Partikelgrößenverteilung aufweist [Petermann et al., 2011]. Syntheseprozesse mit einer akzeptable Größenverteilung sind möglich, aber sehr aufwändig. Eine weitere Möglichkeit für die Partikelsynthese bietet der bottom-up Ansatz.

#### Bottom-Up Ansatz

Je nach Reaktoraufbau und Konzept werden flüssige oder gasförmige Ausgangsmaterialien zerlegt. Anschließend wachsen diese durch Nukleations-, Kondensations-, Koagulations- und Sinterprozesse zu größeren Strukturen zusammen. Der Vorteil im Vergleich zum top-down Ansatz besteht darin, dass durch thermodynamische und kinetische Kontrolle das Partikelwachstum sehr definiert abläuft [Petermann et al., 2011]. Es lassen sich sehr enge Partikelgrößenverteilungen realisieren.

Das für diese Arbeit verwendete Material ist ein Pulver aus dotierten Silizium Nanopartikeln. In der Arbeitsgruppe von H. Wiggers (Universität Duisburg Essen, Institut für Verbrennung und Gasdynamik) wird Phosphor dotiertes Pulver hergestellt. Das Bor dotierte Pulver wird im Instituts für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA) synthetisiert.

Für die Synthese wird ein Mikrowellen Plasmareaktor verwendet. In dem Reaktor

befindet sich ein Plasma, in welches Silan als Ausgangsmaterial über ein Trägergas eingeleitet wird. Im Plasma zerlegt sich das Silan in Silizium und Wasserstoff. Die Siliziumatome wachsen durch Nukleations-, Kondensations-, Koagulations- und Sinterprozesse zu Nanopartikeln zusammen. Die Größe der Partikel ist maßgeblich durch die Verweildauer im Plasma bestimmt. Die Verweildauer kann über die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases eingestellt werden. Für eine Dotierung der Partikel wird Phosphin (n-Dotierung) oder Diboran (p-Dotierung) hinzu gegeben. Durch das Mischungsverhältnis von Silan und Phosphin oder Diboran wird die Dotierkonzentration eingestellt. Eine detaillierte Beschreibung der Synthese kann in [Knipping et al., 2004; Petermann et al., 2011] nachgelesen werden.

### 4.2.2. Sintern

Als Sintern bezeichnet man ein formgebendes Verfahren, bei dem eine beliebig strukturierte Pulvermenge unter Umgehung der flüssigen Phasen in eine festen Struktur überführt wird. Im Allgemeinen läuft ein Sintervorgang in drei Stufen ab [Rahaman, 2003]. Dabei findet zuerst eine Verdichtung der Pulvermenge statt. Anschließend werden die offenen Poren reduziert. In der dritten Stufe findet über die atomare Diffusion die Halsbildung der Partikel und die damit einhergehende Vergrößerung der Struktur statt. Im Allgemeinen sind die folgenden Prozesse als Triebkräfte für Sinterprozesse anzusehen:

- Reduzierung der freien Oberflächenenergie
- das Ausüben eines externen Druckes
- das Auftreten möglicher chemischer Reaktionen

Über den Zugriff auf verschiedene Parameter wie zum Beispiel die Partikelgröße, Temperatur, Druck, Sinteratmosphäre und mögliche Additive lassen sich die trei-

benden Kräfte während des Sintervorganges beeinflussen [Rahaman, 2003].

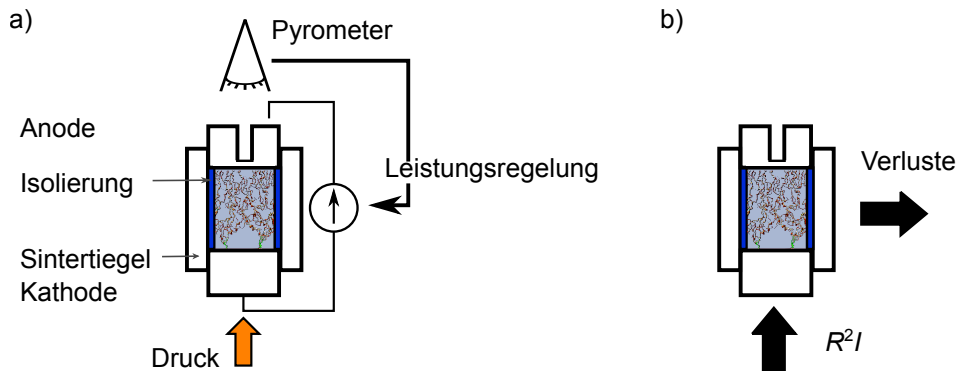
Durch die beim Sintern stattfindende Vergrößerung der Partikel wird die Oberfläche des Pulvers sehr stark verkleinert. Mit der Reduzierung der Oberfläche schwindet auch die Triebkraft des Prozesses. Wenn die übrigen Triebkräfte nicht ausreichend sind, kann durch die Vergrößerung des Pulvers das Sinterverfahren beendet werden. Um das Halswachstum zu ermöglichen, ist es nötig, dass Atome zwischen verschiedenen Positionen in der Schüttung wandern. Dieser Vorgang wird als atomare Diffusion bezeichnet. Beim Sintern gibt es nach [Rahaman, 2003] verschiedene Transportmechanismen für die Atomdiffusion. Einerseits können sich Partikel auf der Oberfläche von Partikeln bewegen. Des weiteren findet eine Diffusion im Atomgitter statt. Hier tauschen je zwei benachbarte Atome ihre Position. Ein weiterer Transportmechanismus ist die Bewegung von Atomen entlang der Korngrenze. Als letzte Möglichkeiten des Transports für Atome bleibt der Transport über die Gasphase und das plastische Fließen innerhalb eines Korns. Bei dem Transport über die Gasphase scheidet sich verdampftes Material wieder an einer anderen Stelle ab.

#### **Sintermodell für stromaktiviertes Sintern**

Bei Stromsinterverfahren nutzt man einen elektrischen Stromfluss, um einen Sintertiegel oder das Pulver durch den eigenen Widerstand zu erwärmen [Bux et al., 2009; Kondo et al., 2008]. In Abbildung 4.1 ist der Prozess schematisch dargestellt. Bei dem hier verwendeten Sinterprozess wird das Pulver mittels eines guten elektrischen Isolators vom Sintertiegel isoliert. Der elektrische Strom fließt direkt durch das Ausgangspulver. Die zur Verfügung stehende elektrische Energie wird direkt durch Joulesche Erwärmung im Pulver umgesetzt. In erster Näherung lässt sich die Leistungsbilanz für das stromaktivierte Sintern wie folgt formulieren:

$$c_p m \cdot \frac{dT}{dt} = RI^2 - Q_{\text{Verlust}} \quad (4.1)$$





**Abbildung 4.1.:** Vereinfachte Darstellung des stromaktivierten Sinterns. Das Pulver wird in einen Graphittiegel mit beweglichen Stempeln gefüllt. Der elektrische Strom sollte direkt durch das Pulver geleitet werden, um lokal einen Wärmeeintrag zu ermöglichen. Deswegen wird der elektrisch leitende Tiegel mit einer Bor-Nitridschicht isoliert.

Das heißt, dass die aufgrund des elektrischen Widerstands anfallende Wärme  $RI^2$  direkt in die Erwärmung des Pulvers umgesetzt wird. Im stationären Zustand wird das Pulver nicht weiter erwärmt, wodurch der linke Teil der Gleichung entfällt. Der Sachverhalt wird reduziert auf:

$$0 = RI^2 - Q_{\text{Verlust}} \quad (4.2)$$

Wenn die Temperatur im Sintertiegel gehalten wird, muss Energie zugeführt werden, damit Verluste ausgeglichen werden können.

Der Prozess des Versinterns von Silizium Nanopartikeln lässt sich in zwei Phasen unterteilen [Schwesig et al., 2011].

1. Phase mit konstanter Dichte, Änderungen der elektrischen Eigenschaften sind auf elektrische Durchbrüche zwischen den Siliziumoxidschalen der Partikel zurückzuführen.
2. Die Phase der Verdichtung, wird ab einer Temperatur von zirka 800 °C erreicht. Der Verdichtungsprozess geht in Sättigung und stoppt selbstständig.

In der ersten Phase finden nur wenig morphologische Änderungen statt. Der die Probe durchfließende elektrische Strom erwärmt den Sinterling. Es findet so gut wie keine Wanderung der Partikel statt und die damit verbundene Dichteänderung bleibt aus. Lediglich vereinzelte elektrische Durchschläge durch die native Oxidschicht der Partikel ändern die elektrischen Eigenschaften der Probe [Xie et al., 2003a,b]. Die zweite Phase des Sinterns setzt ab ca. 750 °C bis 800 °C ein. Ab dieser Temperatur beginnt das oberflächliche bzw. das totale Aufschmelzen der Partikel. Die Partikelbeweglichkeit nimmt durch die hohe Temperatur stark zu und es kommt zu Migrationsprozessen. Damit geht automatisch eine Verdichtung einher, da durch die Migration Poren und Leerstellen im Sinterling aufgefüllt werden können. Verdichtungen von bis zu 97% [Schwesig et al., 2011; Stein et al., 2011], im Vergleich zum reinen Volumenkörper, können erreicht werden.

Die durch Joulesche Erwärmung entstehende Wärme ist dafür verantwortlich, dass das vorverdichtete Pulver, der Grünling, ab einer bestimmten Temperatur versintert. Dabei zeigt sich, dass sich die Temperatur im Sintertiegel nicht homogen verteilt. Anstelle dessen kann es zur Ausbildung von Temperaturgradienten kommen [Räthel et al., 2009; Vanmeensel et al., 2005].

Eine gewollte Inhomogenität während des Stromsinterns wird durch den elektrischen Strom hervorgerufen. Die Ursache liegt vorerst darin, dass die Joulesche Erwärmung vorrangig an Stellen stattfindet, die einen hohen elektrischen Widerstand vorweisen. Es kommt zur Ausbildung von Perkulationspfaden, an denen der elektrische Strom entlang fließt [Schwesig et al., 2011]. Haben sich genügend parallele Sinterpfade ausgebildet, fließt der Strom über diese Pfade und die Joulesche Erwärmung findet in den Sinterpfaden statt. Damit sind schlecht versinterte Gebiete beim weiteren Sinterprozess benachteiligt. Durch die lokale Deposition der thermischen Energie findet also keine gleichmäßige Erwärmung des gesamten Pulvers statt, sondern nur die Erwärmung definierter Stellen. Die Ausprägung solcher Perkolati-

onspfade und die damit verbundenen Inhomogenitäten sind interessanterweise bei großen Strömen bzw. höheren Temperaturen stärker ausgeprägt, als bei niedrigeren Sintertemperaturen [Schwesig et al., 2011].

### 4.2.3. Inhomogenitäten im Sintertiegel durch Temperatur und Druck

Ein im Zusammenhang mit dem Sinterverfahren zur Probenpräparation wenig diskutiertes Thema sind Inhomogenitäten der Presslinge nach dem Sintern. Es gibt jedoch verschiedene Studien, die darauf hinweisen, dass diese Inhomogenitäten existieren [Beekman et al., 2009; Vanmeensel et al., 2005; Ziolkowski et al., 2006].

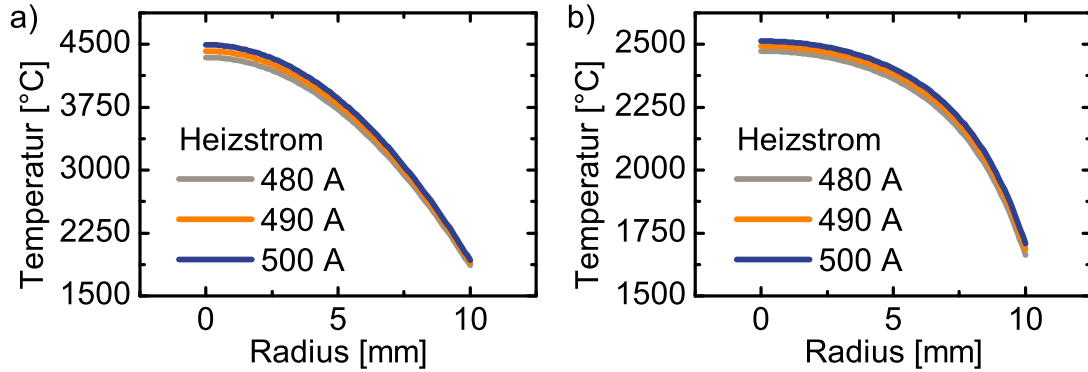
Da viele Prozesse während des Sinterns temperaturabhängig sind, kommt der Temperaturverteilung im Sintertiegel eine besondere Rolle zu. Der Einfluss der Temperatur verstärkt sich noch dadurch, dass thermisch aktivierte Prozesse exponentiell von der Temperatur abhängen, welches eine starke Nichtlinearität mit sich bringt. Ein Beispiel dafür ist das Aktivieren von Dotierstoff durch den Einbau in das Kristallgitter.

Im Ergebnisteil der vorliegenden Arbeit wird darauf detailliert eingegangen. Für die Entstehung solcher Inhomogenitäten gibt es verschiedene mögliche Ursachen. Als häufigste Faktoren werden Elektromigration, elektrochemische Effekte, inhomogene Druckverteilungen und unsymmetrischer Aufbau der Sinteranlage diskutiert.

Ein funktionaler Zusammenhang für die radiale Temperaturverteilung im Sinterpulver ist gegeben durch [Gerhard A. Weißler, 1978]

$$T(r) = T_0 + \frac{Wr_0^2}{4\lambda} \left( 1 + \frac{2\lambda}{\tilde{\lambda}r_0} - \left( \frac{r}{r_0} \right)^2 \right) \quad (4.3)$$

Dabei sind  $T_0$ ,  $W$ ,  $r_0$ ,  $\lambda$  und  $\tilde{\lambda}$  die Umgebungstemperatur, die durch die Joulesche Erwärmung erzeugte Leistungsdichte im Leiter, der Innendurchmesser des Sintertie-



**Abbildung 4.2.:** Radiale Abhängigkeit der Temperatur im Sintertiegel für verschiedene Stromstärken a) ohne Berücksichtigung des Stefan-Boltzmann-Gesetzes, b) unter Berücksichtigung des Stefan-Boltzmann-Gesetzes. Es zeigt sich, dass die Berechnung mit Stefan-Boltzmann-Gesetz wesentlich realistischere Vorhersagen macht als ohne Berücksichtigung der Strahlungsverluste.

gels, die Wärmeleitfähigkeit des Sintermaterials und der Wärmeübergangskoeffizient zwischen Tiegel und Sinterkörper.

Bei der Berechnung nach G.A. Weißler wurde zugrunde gelegt, dass die Joulesche Erwärmung ausschließlich in der Pulverschüttung statt findet. Die Daten in Abbildung 4.2a) sind mit vorhergesagten 2000 – 4500 K deutlich über den während des Experimentes beobachteten Temperaturen.

In der verwendeten Gleichung ist das Stefan-Boltzmann-Gesetz (Wärmeübertrag durch Strahlung), welches proportional zu  $T^4$  ist, nicht enthalten. Deswegen wird an dieser Stelle die Temperaturverteilung für die, in dieser Arbeit durchgeführten Experimente, mit Hilfe des Ansatzes von Weißler und einer Erweiterung mit dem Stefan-Boltzmann-Gesetz abgeschätzt. Dafür wird die Energiedichte  $W = \frac{UI}{V}$  substituiert.

$$T(r) = T_0 + r_0^2 \frac{\frac{U \cdot I}{V}}{4\lambda} \left( 1 + \frac{2\lambda}{\tilde{\lambda} r_0} - \left( \frac{r}{r_0} \right)^2 \right) \quad (4.4)$$

Von der zugeführten Leistung muss die abgestrahlte Leistung abgezogen werden,

sodass der folgende Zusammenhang erhalten wird.

$$T(r) = T_0 + r_0^2 \frac{UI - \epsilon \sigma AT^4}{4\lambda V} \left( 1 + \frac{2\lambda}{\tilde{\lambda} r_0} - \left( \frac{r}{r_0} \right)^2 \right) \quad (4.5)$$

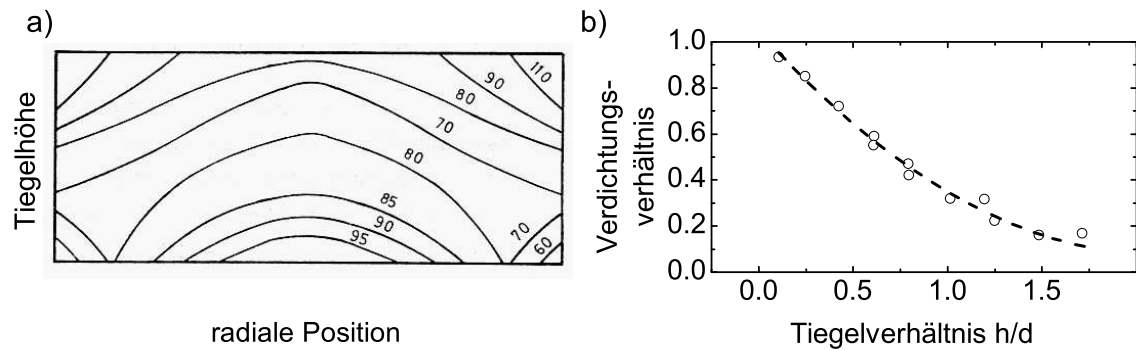
Um Gleichung 4.4 korrekt auswerten zu können, wird die Gleichung mit Hilfe von Mathematica nach  $T$  aufgelöst. Die aus Gleichung 4.3 und 4.4 resultierenden Ergebnisse sind in Abbildung 4.2 dargestellt.

Die gezeigte Temperaturverteilung aus Abbildung 4.2b) decken sich eher mit den gemessenen Temperaturen. Jedoch ist die Temperatur auch hier noch einige 100 K zu hoch. Es zeigt sich damit, dass die Erweiterung von Gleichung 4.3 ein richtiger Ansatz ist. Dennoch sollte die verwendete Gleichungen weiter angepasst werden, beispielsweise ließe sich der Einfluss des Graphittiegels berücksichtigen. Die Strahlungsverluste werden hier lediglich auf der Mantelfläche des Presslings berücksichtigt. Eine genauere Beschreibung würde sich ermöglichen, wenn die Strahlungsverluste im Volumen des Sintertiegels berücksichtigt wären.

Zusammenfassend zeigt sich, dass es zu ausgeprägten radialen Temperaturverteilungen kommen kann. Eine reale Abschätzung der Temperaturunterschiede ist durch das verwendete Modell nicht möglich, jedoch sollten die Strahlungsverluste für eine Beschreibung der Temperatur berücksichtigt werden. Weiterhin zeigt sich, dass die Maximaltemperatur im Inneren des Tiegels stark vom Heizstrom abhängig ist. Je kleiner der Heizstrom ist, desto geringer ist auch die Temperatur im Sinterling.

Eine weitere Ursache für systematische Inhomogenitäten stellt die Druckverteilung im Sintertiegel dar [Gerhard A. Weißler, 1978] und [Rahaman, 2003, S. 367].

Bei einem einseitigen Pressverfahren verteilen sich die Isobaren im Pressling nach [Gerhard A. Weißler, 1978] wie in Abbildung 4.3a) dargestellt. Dabei befindet sich der bewegliche Stempel auf der oberen Seite der Abbildung. Die Kennzeichnung der Isobarenlinien sind in Prozent des eingestellten Drucks an der Sintermaschine angegeben. Es zeigt sich, dass der Druck im Pulver Schwankungen in einem Fenster von



**Abbildung 4.3.:** a) Isobarenprofil im Sintertiegel bei uniaxialer, einseitiger Verdichtung. b) Druckvariation im Sintertiegel in Abhängigkeit vom Verhältnis der Tiegelhöhe zur Tiegelbreite. <sup>1</sup>

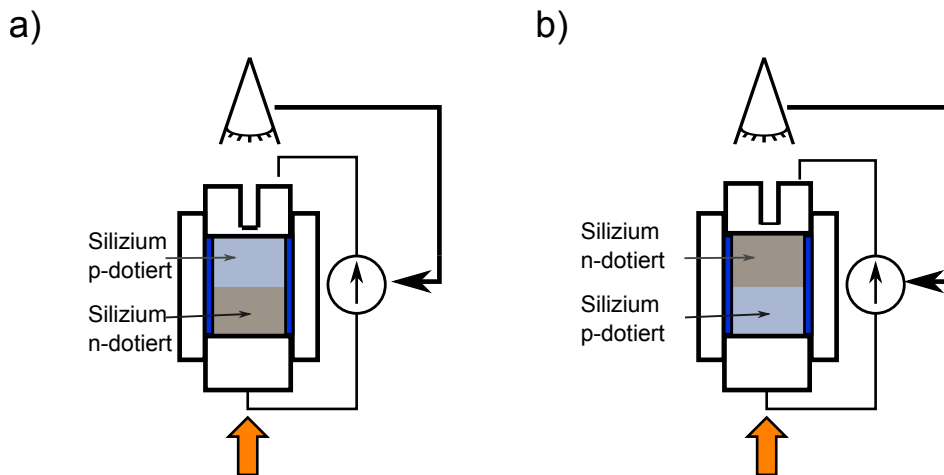
60 % bis 110 % vom Ausgangsdruck unterlegen ist. Da der äußere Druck eine externe Triebkraft für den Sinterprozess darstellt (vergleiche Kapitel 4.2.2), muss davon ausgegangen werden, dass sich diese Druckinhomogenitäten auch in den Eigenschaften der Probe niederschlagen. Diese Druckschwankungen wirken sich insbesondere auf die Verdichtung des Pulvers aus. Sehr starke Druckschwankungen zeigen sich insbesondere in den Ecken am Rand der Probe.

Abbildung 4.3a) zeigt das Verdichtungsverhältnis zwischen der oberen und der unteren Seite des Presslings in Abhängigkeit vom Geometrieverhältnis der Presslings (Höhe zu Durchmesser). Betrachtet man diese Abhängigkeit, so zeigt sich, dass eine homogene Verdichtung der Probe eher eintritt, wenn der Pressling wesentlich breiter ist als hoch.

#### 4.2.4. Sinterparameter für die Probenherstellung

Für die Herstellung von Proben mit einem p-n Übergang wird die Sinteranlage HP D 5/2 der Firma FCT-Systeme GmbH verwendet. Der Sintertiegel besteht aus Graphit.

<sup>1</sup>Abbildungen Übernommen aus [Gerhard A. Weißler, 1978, S. 4,5]



**Abbildung 4.4.:** Ein Zweischichtsystem aus p-dotiertem und n-dotiertem Silizium wird in den Sintertiegel gefüllt. Für alle Experimente werden jeweils beide Schichtreihenfolgen realisiert.

Der innere Durchmesser beträgt 2 cm. An die innere Tiegelwand wird eine Graphitfolie, welche mit Bornitrid beschichtet ist, gepresst. Die Graphitfolie vereinfacht die spätere Reinigung des Tiegels. Des Weiteren dient die Bornitridbeschichtung als Isolator, damit der elektrische Strom nicht durch den Tiegel fließt, sondern direkt durch das zu versinternde Pulver. Der Sintertiegel wird mit jeweils 1,4 g Bor-dotiertem und Phosphor dotiertem Pulver gefüllt. In allen Experimenten werden beide Möglichkeiten der Schichtreihenfolge realisiert. Das heißt p-dotiertes Pulver auf n-dotiertes und n-dotiertes Pulver auf p-dotiertes (vergl. Abbildung 4.4). Während des Befüllens wird darauf geachtet, dass die Grenzfläche möglichst glatt verläuft. Ein Durchmischen der unterschiedlich dotierten Partikel wird so gut wie möglich vermieden. Nach einer Vorkompaktierung mit 6,4 MPa wird der Sintertiegel in der Sinteranlage montiert. Eine Isolierung aus Graphitwolle dient als thermischer Isolator für den Tiegel. Die Parameter für den Sintervorgang sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Die Wahl der Parameter orientiert sich an anderen Sinterexperimenten mit unipolaren Siliziumproben, welche im Rahmen der Doktorarbeiten von Niklas Stein und Victor

Kessler durchgeführt wurden. In der vorliegenden Arbeit werden keine Variationen der Sinterparameter vorgenommen.

### 4.2.5. Formgebung

Der Sinterling ist ein zylindersymmetrischer Pressling. Durch den Sinterprozess befinden sich Graphitreste der Graphitfolie auf den Außenflächen des kompaktierten Materials. Um diese Graphitschicht zu entfernen, wird das Graphit zuerst durch einen Schleifschritt mit groben Schleifpapier entfernt. Anschließend wird der Pressling in einer Trennmaschine zerteilt, sodass eine Probe mit den Maßen  $1 \times 3 \times 3$  mm entsteht. Nach diesem Bearbeitungsschritt lassen sich die unterschiedlich dotierten Gebiete optisch sehr gut erkennen. Abbildung 4.5 zeigt eine Probe, welche mit den zuvor genannten Schritten präpariert wurde.

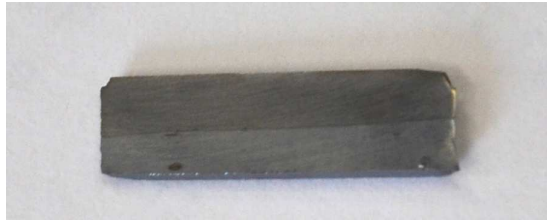
Als letzter Schritt wird die Probe auf eine Dicke von  $300 \mu\text{m}$  geschliffen. Die zu vermessende Probe entspricht nun den Maßen  $1 \times 3 \times 0,3 \text{ mm}^3$ . Je nach Messanforderung bleibt die Option, die Probe in eine U-förmige Geometrie zu bringen. Hierfür werden zirka 2 mm aus dem Bereich des p-n Übergangs herausgesägt. Alternativ kann die Probe auch in ihrer block-ähnlichen Form bleiben.

Für den Fall, dass die Probe auf ihre Mikrostruktur untersucht werden soll, wird zuletzt ein Polierschritt vorgenommen. Mit sehr feinem Schleifpapier wird die Probe nass geschliffen und anschließend trocken, mit einer Polierpaste poliert. Die Ober-

**Tabelle 4.1.:** Sinterparameter für die Versinterung von p- und n-dotierten Silizium zu p-n Übergängen.

Sintertemperatur	Druck	Heiz & Kühlrate	Haltezeit	Atmosphäre
1150 °C	35 MPa	100 K/min	3 min	technisches Vakuum





**Abbildung 4.5.:** Probe nach dem Schleif- und Polierschritt. Deutlich lassen sich die zwei unterschiedlich dotierten Bereiche erkennen. Der Kontrast kann durch chemisches Ätzen mit Hexafluorokieselsäure und Salpetersäure verbessert werden.

flächenrauigkeit liegt dann in der Größenordnung von wenigen Nanometern.

## 4.3. Aufbau eines Messplatzes für die Referenzmethode

Für eine Untersuchung der thermoelektrischen Eigenschaften von p-n Übergängen mit einem Temperaturgradienten entlang der p-n Grenzfläche ist ein speziell zugeschnittener Messplatz notwendig. Dabei gilt es vor allem, Anforderungen an die Flexibilität und die Messgenauigkeit gegeneinander abzuwägen, um die offenen Fragestellungen bestmöglich beantworten zu können.

### 4.3.1. Messmethoden zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten

Der Seebeck-Koeffizienten lässt sich durch verschiedene Messmethoden bestimmen. Dabei unterscheiden sich die Messmethoden sehr stark in Hinblick auf verschiedene materialwissenschaftliche Fragestellungen. Der Seebeck-Koeffizient lässt sich als gemittelter Materialparameter von Volumenkörpern durch differenzielle [Iwanaga et al., 2011; Martin et al., 2010] und integrale Messmethoden [Martin et al., 2010;

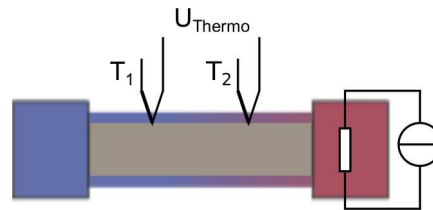
Wood et al., 1988] bestimmen. Neben der Charakterisierung von Volumenkörpern ist auch eine orts aufgelöste Charakterisierung des Seebeck-Koeffizienten von dünnen Schichten bzw. Oberflächen möglich [Bian et al., 2005; Lyeo et al., 2004; Majumdar, 1999; Platzek et al., 2005; Ziolkowski et al., 2006].

Die Charakterisierung von Volumenkörpern eignet sich eher für homogene Proben, während die orts aufgelöste Messung des Seebeck-Koeffizienten einen detaillierten Einblick in die Homogenität erlaubt, und eine topographische Analyse des Seebeck-Koeffizienten zulässt. Die experimentelle Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten lässt sich in zwei verschiedene Gruppen von Messverfahren einteilen, die beide verschiedene Vorteile haben.

##### **Vergleich der direkten und der indirekten Methode**

Die direkte Messmethode wird in erster Linie an makroskopischen Volumenproben angewendet. Eine beliebige Wärmequelle, in direktem Kontakt zur Probe, sorgt für einen Temperaturgradienten entlang der Probe, welcher für das Entstehen der Seebeck-Spannung notwendig ist. In Abbildung 4.6 ist das Prinzip der direkten Messmethode skizziert. Mit Hilfe zweier Thermodrähte wird sowohl die durch den Temperaturgradienten entstehende Thermospannung gemessen, als auch die Temperatur an den Kontaktstellen der Thermodrähte. Diese sehr genaue Bestimmung der Temperaturen und der Spannungen an gleicher Position ermöglicht eine sehr präzise Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten.

Da in den meisten Versuchsaufbauten die Probe selbsttragend montiert ist, ist das Messverfahren für dünne Schichten eher ungeeignet. Dieser Versuchsaufbau wird typischerweise in kommerziellen Geräten realisiert. Diese bringen den Nachteil mit sich, dass untypische Fragestellungen mit dem Aufbau nicht beantwortet werden können.



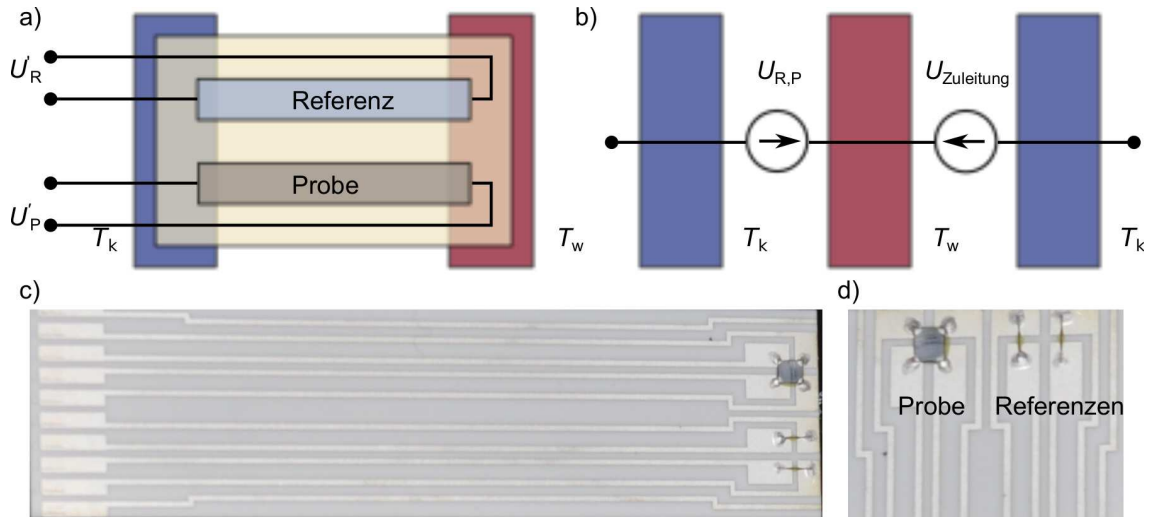
**Abbildung 4.6.:** Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten mit einer direkten Messung. Die Temperaturen werden direkt an den Punkten der Spannungsmessung bestimmt, sodass die Temperaturdifferenz sehr genau bestimmt werden kann.

Die indirekte Methode ist in ihrer Anwendung sehr flexibel und deswegen für dünne Schichten geeignet. Außerdem stellt die Methode keine definierten Ansprüche an die Probengeometrie. Der Unterschied in Hinsicht auf die direkte Methode liegt in der Bestimmung der Temperaturdifferenz, welche bei der indirekten Messmethode mit Hilfe eines Referenzmaterials bestimmt wird. Die Messmethode ist in ihrer Benutzung sehr flexibel und ermöglicht auch ohne großen Aufwand die Messung von unsymmetrischen oder nichttrivialen Geometrien.

Der Schwachpunkt der Methode liegt in der Annahme, dass die Temperaturdifferenz über Probe und Referenz exakt dieselbe ist. Wie sich später zeigen wird, ist diese Annahme in der Praxis nur schwer zu erfüllen. Das Prinzip der Methode ist in Abbildung 4.7 skizziert.

#### 4.3.2. Die indirekte Methode

Bei der indirekten Messmethode des Seebeck-Koeffizienten gibt es zwei Temperaturreserveoire mit der Temperatur  $T_w$  und  $T_k$ . An diese Reservoirire wird die Probe und die Referenz befestigt. Dies geschieht, indem sowohl die Probe als auch die Referenz auf ein Trägermaterial mit elektrischen Kontakten geklebt wird. Idealerweise fällt die Temperaturdifferenz  $\Delta T = T_w - T_k$  über der Probe und der Referenz ab (vergleiche hierfür Abbildung 4.7a).



**Abbildung 4.7.:** a) Prinzip der indirekten Messung. Über Probe und Referenz fallen die gleichen Temperaturdifferenzen ab. b) Die Zuleitung von Probe und Referenz liefert ebenfalls einen Beitrag zur Thermospannung. c) & d) Foto vom Messstreifen mit Probe und zwei Referenzen.

Aufgrund der Temperaturdifferenz und des damit einhergehenden Seebeck-Effektes können an den Kontakten von Probe und Referenz die Spannungen  $U'_P$  und  $U'_R$  gemessen werden. Für ein korrektes Auswerten des gemessenen Signales ist jedoch zu beachten, dass auch der Teil der Zuleitungen, der zwischen den Temperaturen  $T_w$  und  $T_k$  liegt, einen Beitrag zur gemessenen Thermospannung liefert (vergl. Abbildung 4.7b)). Deswegen muss die gemessene Spannung um die Thermospannung der Zuleitung korrigiert werden.

$$U'_{\text{ref}} = U_R - U_{\text{Leitung}} \quad (4.6a)$$

$$U'_{\text{sam}} = U_P - U_{\text{Leitung}} \quad (4.6b)$$

Sowohl der Seebeck-Koeffizient von Probe und Referenz als auch der Seebeck-Koeffizient der Zuleitung weisen eine Temperaturabhängigkeit auf, die berücksichtigt werden sollte. Um den systematischen Fehler für die Messung möglichst gering zu halten, empfiehlt es sich für die Zuleitung ein Material zu verwenden, welches

über einen im Vergleich zur Probe und Referenz sehr kleinen Seebeck-Koeffizienten verfügt. Weiterhin sollte der Seebeck-Koeffizienten keine starke Temperaturabhängigkeit zeigen. In Tabelle 4.2 sind für verschiedene laborübliche Metalle die Seebeck-Koeffizienten dargestellt. Über einen sehr kleinen und zugleich fast konstanten Seebeck-Koeffizient verfügen Silber, Gold und Kupfer. Das ist aufgrund der hohen Elektronendichte der drei Metalle zu erwarten (vergleiche Gleichung 2.44, S. 22). Für die hier verwendeten elektrischen Zuleitungen wird deswegen Silber verwendet.

### 4.3.3. Präparation eines Messstreifens

Für die indirekte Messmethode wird die Probe mitsamt der Referenz auf einem Messstreifen aus Aluminiumoxid befestigt. Für eine gute Kontaktierung wird der Messstreifen durch thermisches Verdampfen von Silber mit einer Schattenmaske bedampft. Der Druck während des Bedampfens beträgt  $10^{-6}$  mbar.

Die Aufdampftrate kann beliebig eingestellt werden. Hier werden Raten von 6 bis

**Tabelle 4.2.:** Seebeck-Koeffizienten verschiedener Metalle [Haynes, 2011]. Das Metall mit dem niedrigsten Seebeck-Koeffizienten ist Silber. Gleichzeitig verfügt Silber innerhalb eines großen Temperaturbereiches über einen vergleichsweise konstanten Seebeck-Koeffizienten.

Element	Seebeck-Koeffizient in $\mu\text{V/K}$			
	100 K	300 K	500 K	1000 K
Silber	0,73	1,51	2,28	7,95
Aluminium	-2,2	-1,66	1,96	
Gold	0,82	1,94	2,86	3,85
Kalzium	1,05	10,3	17,1	
Kupfer	1,19	1,83	2,83	5,36
Eisen	11,6	15	3	0,4

10 Å/s verwendet.

Die Dicke der Leiterbahn wird während des Bedampfens mit Hilfe eines nahe montierten Schwingquarzes gemessen. Ab einer Schichtdicke von 350 – 400 nm zeigt sich, dass spätere Messergebnisse stabil und reproduzierbar sind. Um die Kontakte mit reproduzierbaren Eigenschaften zu versehen, wird die Leiterbahn mit 400 nm bedampft.

Für die Wahl von Silber als Material für die Kontaktierung gibt es zwei Gründe: Zum einen ist Silber aufgrund der sehr hohen Ladungsträgerdichte ein sehr guter elektrischer Leiter. Zum anderen verfügt Silber ebenfalls aufgrund der hohen Ladungsträgerkonzentration über einen sehr kleinen Seebeck-Koeffizienten (siehe Gleichung 2.44, S. 22).

Nach dem Bedampfen wird die Probe und zwei Konstantan Referenzen auf dem Messstreifen mit einer kleinen Menge Klebstoff befestigt. Für die elektrischen Kontakte mit den Silberleitbahnen wird Silberleitlack genutzt. Ein fertiger Messstreifen ist in Abbildung 4.7c,d) gezeigt. Es lassen sich sehr gut die Silberkontakte, die Probe und die zwei Referenzen erkennen.

### 4.3.4. Technische Realisierung des Messplatzes

#### Temperaturkontrolle

Für eine präzise Temperierung im Versuchsaufbau stehen zwei Möglichkeiten zur Auswahl. Peltier-Elemente ermöglichen eine aktive Kühlung, sodass die Temperaturregler bei einer Signalüberschreitung aktiv gegenregeln können. Außerdem lassen sich mit Peltier-Elementen auch Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur einstellen. Da Peltier-Elemente jedoch als Wärmepumpe arbeiten, ist das Wärmemanagement an der warmen Seite des Peltier-Elementes eine Herausforderung. Die Wärme muss zuverlässig aus der Kammer abtransportiert werden. In der Praxis er-

weist sich diese Aufgabe als relativ schwierig.

Eine Alternative zu Peltier-Elementen sind Heizwiderstände. Diese lassen sich sehr kontrolliert ansteuern. Heizwiderstände benötigen ein vergleichsweise anspruchsvolles Konzept im Wärmemanagement. Jedoch können mit Heizwiderständen nur Temperaturen oberhalb der Umgebungstemperatur eingestellt werden. Trotz dieses Nachteils überwiegt der Vorteil der einfachen Handhabung, weswegen im Messaufbau die Temperatur mit Hilfe von Heizwiderständen kontrolliert wird.

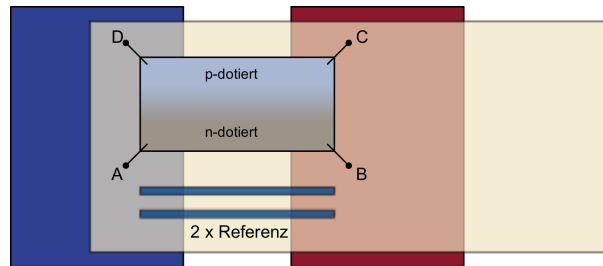
Die Temperatur in der Messkammer und die Temperaturdifferenz über der Probe werden mit Hilfe zweier Temperatur-Regler eingestellt (BelektroniG B-20 und BelektroniG M-10). Dabei kontrolliert jeder einzelne Regler die Temperatur eines Wärmereservoirs. Die mittlere Temperatur für die Messung ergibt sich aus dem Mittelwert der gemessenen Temperaturen.

$$T_{\text{mittel}} = \frac{T_w + T_k}{2} \quad (4.7)$$

Eine genügende Temperaturstabilität für die Messung wird durch das Evakuieren der Messkammer  $\approx 2 \cdot 10^{-2}$  bis  $4 \cdot 10^{-3}$  mbar und eine hinreichend lange Wartezeit (zirka 1 min nach Erreichen des Temperatur-Sollwertes) gewährleistet. Des Weiteren wird mit Hilfe einer Mittelwertbildung von mindestens 10 Messwerten und deren Standardabweichung die Temperaturstabilität überprüft. Wenn sowohl der Temperaturmesswert als auch die Standardabweichung innerhalb festgelegter Toleranzgrenzen liegen, beginnt die Messung.

Für eine möglichst genaue Auswertung der Messergebnisse ist eine konstante Temperatur unabdingbar. Schon Temperaturschwankungen von wenigen Zehntel Kelvin durch den Regelkreis lassen das Kennlinienbild zwischen Temperaturdifferenz und Thermospannung stark verrauschen und führen zu einem hohen systematischen Fehler.

In der Messkammer können Temperaturen bis  $90^\circ\text{C}$  eingestellt werden. Tempe-



**Abbildung 4.8.:** Möglichkeiten der Spannungsmessung bei der indirekten Methode. Es lassen sich die Spannungen  $U_{AB}$ ,  $U_{CD}$ ,  $U_{AD}$  und  $U_{BC}$  messen. Außerdem werden die Thermospannungen an den zwei Referenzen gemessen.

raturdifferenzen lassen sich bis etwa 5 K kontrolliert einstellen. Bei größeren Temperaturdifferenzen wird der Wärmestrom durch das Substrat so groß, dass sich die kalte Seite unkontrolliert erwärmt.

### Spannungsmessung

Die durch die Temperaturdifferenz hervorgerufene Spannung (sowohl an der Probe als auch an der Referenz) wird mit Hilfe eines Keithley 2010 gemessen. Mit Hilfe zweier Referenzen aus Konstantan wird die Temperaturdifferenz über der Probe bestimmt. Anschließend werden verschiedene Spannungen über der Probe gemessen (vergl. Abbildung 4.8). Diese Spannungen sind:

1. Spannung im unipolaren n-dotierten Gebiet  $A \rightarrow B$
2. Spannung im unipolaren p-dotierten Gebiet  $D \rightarrow C$
3. Spannung am bipolaren warmseitigen Kontakt  $B \rightarrow C$
4. Spannung am unipolaren kaltseitigen Kontakt  $A \rightarrow D$

Die Auflösung des Keithley Messgerätes liegt in der Größenordnung 10 nV. Das Rauschen der Spannungssignale bei einer hohen Integrationszeit des Messgerätes ist



kleiner 100 nV. Das heißt, dass selbst kleine Spannungsänderungen in der Größenordnung weniger Mikrovolt, hervorgerufen durch Temperaturdifferenzen, gemessen werden können.

#### Auswertung der Spannungsmessungen

Wie zuvor erwähnt, setzt sich die messbare Spannung aus dem Anteil der Zuleitung und dem Anteil von Referenz bzw. der Probe zusammen. Unter der Annahme, dass über der Zuleitung, der Probe und der Referenz die gleiche Temperaturdifferenz abfällt, lassen sich die messbaren Spannungen wie folgt formulieren:

$$U'_R = (\alpha_R - \alpha_{\text{Leitung}}) \Delta T + U_x \quad (4.8a)$$

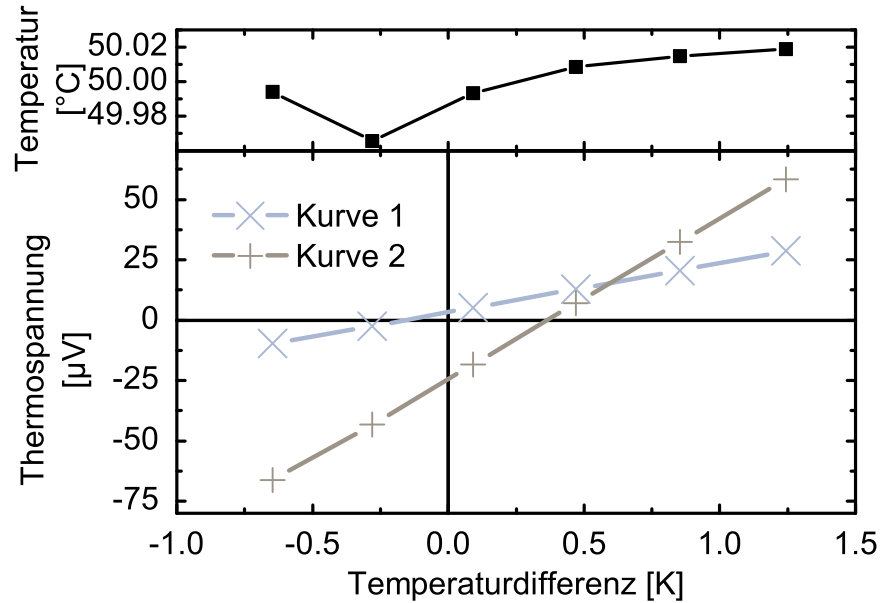
$$U'_P = (\alpha_P - \alpha_{\text{Leitung}}) \Delta T + U_x \quad (4.8b)$$

Dabei entspricht  $U'_R$  und  $U'_P$  der messbaren Referenz und Probenspannung,  $\alpha$  den entsprechenden Seebeck-Koeffizienten von Referenz, Probe und Zuleitung,  $\Delta T$  dem Temperaturgradienten hervorgerufen durch die Temperaturreserve und  $U_x$  entspricht dem Einfluss von Rauschen und Kontaktpotentialen. Es wird angenommen, dass  $U_x$  weder von der Temperaturdifferenz noch von der absoluten Temperatur abhängt. Die Temperaturdifferenz kann aus der Referenzspannung und dem bekannten Seebeck-Koeffizienten der Referenz bestimmt werden.

$$\Delta T = \frac{U'_P - U_x}{\alpha_R - \alpha_{\text{Leitung}}} \quad (4.9)$$

Der temperaturabhängige Seebeck-Koeffizient der Konstantanreferenz ist in Abbildung 2.6 dargestellt und kann mit Hilfe des folgenden Polynoms angepasst werden:

$$\alpha(T) = -4,38 - 1,63 \cdot 10^{-1} \cdot T + 1,32469 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 1,15 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 - 4,24 \cdot 10^{-10} \cdot T^4 + 3,32 \cdot 10^{-13} \cdot T^5 \quad (4.10)$$



**Abbildung 4.9.:** Zwei exemplarische Messungen der Thermospannung in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz. Die Messungen zeigen des Weiteren eine Verschiebung entlang der y-Achse. Es ist zu erwarten, dass die Messungen durch den Koordinatenursprung gehen. Statt dessen weisen sie unterschiedliche Verschiebungen auf (Kurve 1:  $3,3 \mu\text{V}$  und Kurve 2  $24,0 \mu\text{V}$ ). Die Ursache hierfür könnte in den elektrischen Kontakten liegen. Es empfiehlt sich den Seebeck-Koeffizienten durch die Ermittlung des Anstieges der Messpunkte zu ermitteln (Kurve 1:  $24,4 \mu\text{V/K}$  und Kurve 2:  $66,1 \mu\text{V/K}$ ).

Trägt man jeden gemessenen Wert von  $U_P$  mit dem zugehörigen Wert  $\Delta T$  auf, lässt sich durch lineare Interpolation der Seebeck-Koeffizient aus dem Geradenanstieg bestimmen (siehe Abbildung 4.9). Abbildung 4.9 zeigt exemplarisch eine Messung von Thermospannungen in Abhängigkeit der Temperaturdifferenzen zweier verschiedener Proben. Es fällt auf, dass die Messkurve nicht den Koordinatenursprung durchkreuzt. Kurve 1 weist einen Achsenabschnitt von  $3,3 \mu\text{V}$  auf, während Kurve 2 einen Achsenabschnitt von  $24,0 \mu\text{V}$  hat. Die Ursache dafür liegt in  $U_x$  (vergleiche Gleichung 4.8). Es zeigt sich, dass ohne Einschalten der Heizer an den Temperaturreservoir (thermisch äquilibriert), die Spannung über der Referenz in der Größenordnung  $U_R \ll 500 \text{ nV}$  liegt. Jedoch kann die Spannung für verschiedene Siliziumpro-

ben und andere nichtmetallische Materialien problemlos  $10\,\mu\text{V}$  überschreiten. Eine Systematik für dieses Verhalten ließ sich nicht erkennen. Es wird jedoch vermutet, dass diese vorhandene Spannung trotz äquilibrierten Zustand auf Kontaktpotentiale zurückzuführen ist. Demzufolge kann die Temperaturdifferenz ausreichend genau bestimmt werden, wobei  $U_x$  vernachlässigbar ist. Jedoch sollte für die Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten der Probe, der Einfluss von  $U_x$  berücksichtigt werden, indem man den Anstieg der gemessenen Spannung in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz bestimmt. Ein weiterer Vorteil des linearen Interpolierens ist der, dass jedes gute Datenauswerteprogramm (hier Origin 8.6) einen statistischen Fehler für die Standardabweichung angibt. Diese ist in Tabelle 4.3 dargestellt. Es zeigt sich, dass der statistische Fehler durch den Messaufbau kleiner ist als 1%. Dieses Ergebnis bestätigt sich auch in anderen Messungen.

### Messung des Kurzschlussstromes

Mit dem gleichen Messaufbau wie für die Spannungsmessung kann auch der Kurzschlussstrom über der Probe gemessen werden. Hervorgerufen durch die Seebeck-Spannung muss durch das Ohmsche Gesetz bei endlichem Widerstand ein Strom fließen. Für diese Messung wird ein Keithley 2612A (Source-Measurement-Unit - SMU) verwendet. Bei definierter Temperaturdifferenz wird an den Kontakten der Probe eine Spannung eingestellt und der dabei fließende Strom gemessen. Der Strom

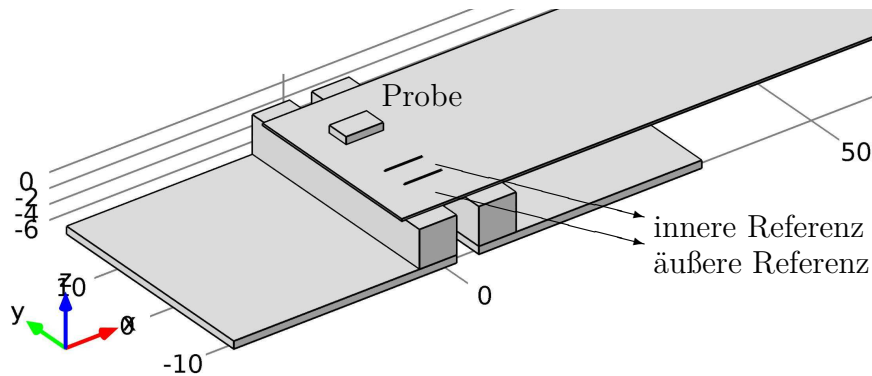
**Tabelle 4.3.:** Genauigkeit der Messung des Seebeck-Koeffizienten aus Abbildung 4.9

	Seebeck-Koeffizient	stat. Fehler	Prozent
Kurve 1	$20,4\,\mu\text{V/K}$	$0,1\,\mu\text{V/K}$	0,3 %
Kurve 2	$66,1\,\mu\text{V/K}$	$0,3\,\mu\text{V/K}$	0,5 %

bei  $U = 0 \text{ V}$  entspricht dabei dem Kurzschlussstrom der Probe. Dieses Experiment wird zwischen dem warmseitigen Kontakt  $B \rightarrow C$  und dem kaltseitigen Kontakt  $A \rightarrow D$  durchgeführt (vergleiche Abbildung 4.8). Da das messbare Stromsignal einem deutlich stärkeren Rauschen unterliegt als die zuvor erklärte Spannungsmessung, wird der Kurzschlussstrom wie folgt ermittelt. Im Bereich von  $-50$  bis  $+50 \mu\text{V}$  werden Strom Spannungs Kennlinien aufgenommen. In diesem kleinen Spannungsbereich verhalten sich die Kennlinien linear. Durch lineares Interpolieren der Stromes wird der Kurzschlussstrom als Achsenabschnitt bestimmt. Trägt man die Kurzschlussströme gegen die Temperaturdifferenz auf, ergibt sich ein Zusammenhang, der sehr ähnlich der Thermospannung ist.

#### 4.3.5. FEM-Simulation der Temperaturverteilung

Damit die Annahme der gleichmäßigen Temperaturverteilung über Probe und Referenz überprüft werden kann, wird eine Simulation der Temperaturverteilung mit dem Programm COMSOL vorgenommen. Dabei wird die simulierte Geometrie dem Experiment nachempfunden (siehe Abbildung 4.10). Das tetraedische Gitter kann im Anhang (S. D 1) eingesehen werden. Die simulierte Geometrie besteht aus zwei Platten aus Aluminiumoxid, welche die Temperaturreserve darstellen. Weiterhin besteht das Substrat mit der montierten Probe und den zwei Referenzen ebenfalls aus Aluminiumoxid. Von den Temperaturreservoiren wird die Wärme mit Hilfe zweier Aluminiumklötze auf das Substrat geleitet. Die Eigenschaften der Probe entsprechen denen von nanostrukturiertem Silizium (Informationen können der folgenden Quelle entnommen werden [Schierning et al., 2011]). Als Referenz dient Konstantan. Die konkret verwendeten Materialeigenschaften sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Mit Hilfe der Simulation soll insbesondere geklärt werden, ob die Annahme, dass über der Probe und der Referenz die gleiche Temperaturdifferenz abfällt, zulässig



**Abbildung 4.10.:** Geometrie der Comsol Simulation.

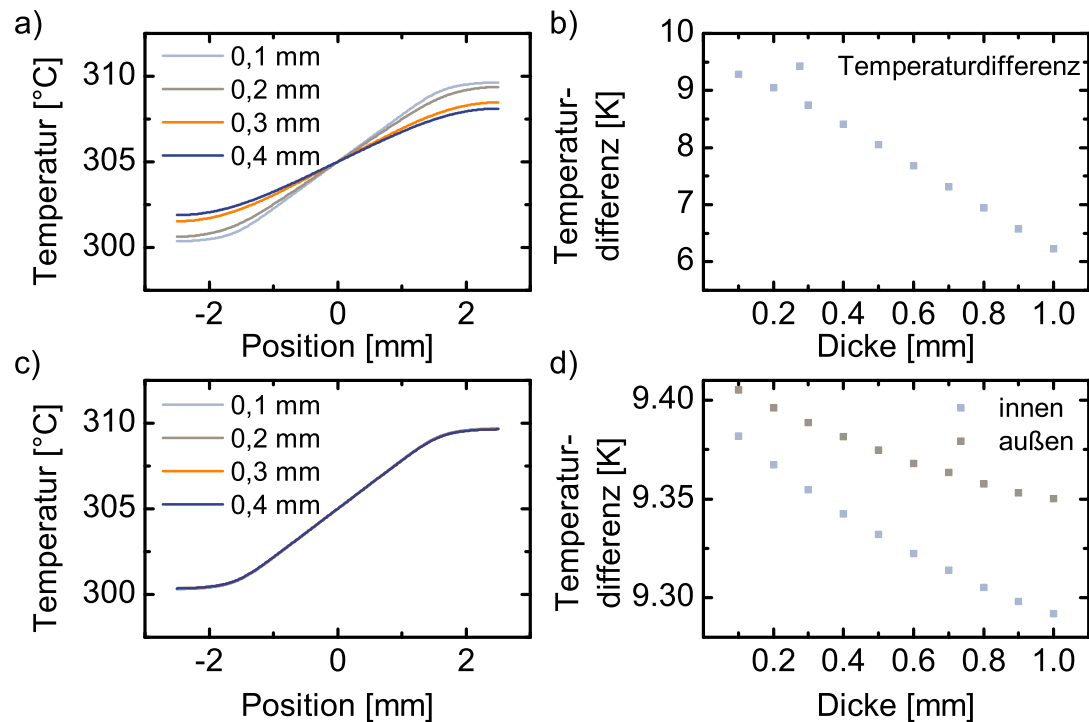
ist. Diese Fragestellung soll in Abhängigkeit von der Probendicke geklärt werden. Weiterhin stellt sich für spätere Messungen die Frage, ob und in welcher Stärke ein Temperaturgradient rechtwinklig zu dem durch die Reservoirs eingeprägten Gradienten entsteht.

### Variation der Probendicke

Die Dicke der Probe wird in der COMSOL-Simulation als freier Parameter zwischen 0,1 mm und 1,0 mm variiert. Die Schrittweite der Variation beträgt 0,1 mm. Die Temperatur der Probe wird an der Oberseite (Außenfläche) bestimmt. Das Tempe-

**Tabelle 4.4.:** Simulationsparameter für die COMSOL-Simulation der Wärmeverteilung bei der Referenzmethode.

Material	$\rho$ in $\text{g/cm}^3$	$c_p$ in $\text{J/kg K}$	$\lambda$ in $\text{W/m K}$
Aluminium	2,7	900	160
Aluminiumoxid	3,94	850	19
Silizium	2,2	700	35
Konstantan	8,9	410	49



**Abbildung 4.11.:** a) Temperaturprofil entlang der Probe für verschiedene Probendicken. b) Temperaturdifferenz zwischen der warmen und der kalten Probenseite bei verschiedenen Probendicken. c) Temperaturprofil entlang der Referenz für verschiedene Probendicken. d) Unterschied in den Temperaturdifferenzen zwischen der inneren und äußeren Referenz bei verschiedenen Probendicken.

aturprofil in der Probe zwischen der kalten und der warmen Seite der Probe ist in Abbildung 4.11a) dargestellt. Jeder Graph entspricht einer anderen Probendicke. Es ist klar erkennbar, dass die Dicke der Probe einen Einfluss auf die Temperatur hat. Je dicker die Probe ist, desto kleiner wird der Temperaturunterschied zwischen der kalten und der warmen Seite. Dies verdeutlicht auch Abbildung 4.11b). Die Abbildung zeigt die Temperaturdifferenz auf der Probenoberseite in Abhängigkeit von der Probendicke. Es zeigt sich, dass die Temperaturdifferenz mit zunehmender Dicke kleiner wird. Zwischen 0,1 mm und 1,0 mm nimmt die Temperaturdifferenz um zirka 30% ab.

Der Einfluss der Probendicke auf die Temperaturverteilung an der Referenz (Abbildung 4.11a) und die Temperaturdifferenzen an der Referenz (Abbildung 4.11c) variiert im Vergleich zur Probe weniger stark. Es zeigt sich, dass die Temperaturverteilung über der Referenz nicht merklich mit der Probendicke variiert. Die Unterschiede in den Temperaturdifferenzen bei zwei Probendicken von 0,1 mm und 1,0 mm sind weniger als 0,1 K (weniger 1 %). Es muss demzufolge festgestellt werden, dass die Annahme für die Gleichheit der Temperaturdifferenzen zwischen Probe und Referenz nicht haltbar ist. Der Fehler kann jedoch klein gehalten werden, wenn die Probe sehr dünn ist.

Diese Aussage lässt sich quantifizieren, indem man annimmt, dass es sich bei Probe und Referenz um thermische Widerstände handelt. Für eine Gleichheit der Temperaturdifferenz müssen durch Probe und Referenz die gleichen Wärmeströme fließen, dass heißt, die thermischen Widerstände  $R_{\text{th}}$  müssen gleich sein.

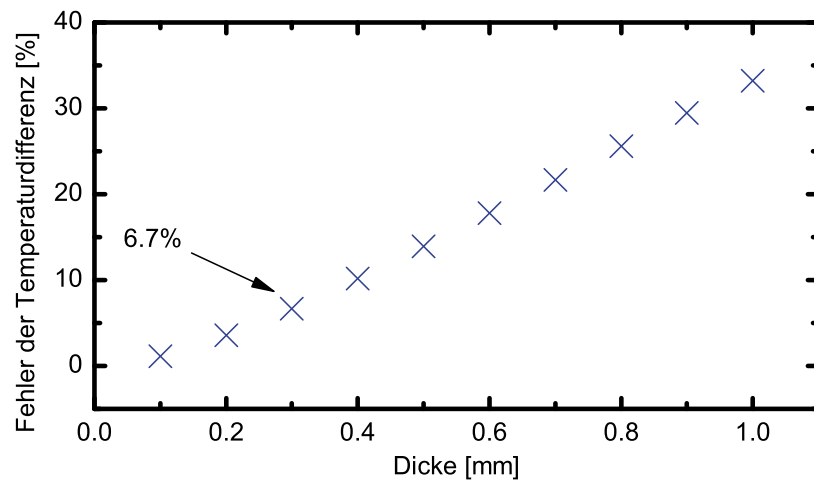
$$R_{\text{th}} = \frac{l}{\kappa A} \quad (4.11)$$

$$\kappa_{\text{Referenz}} A_{\text{Referenz}} = \kappa_{\text{Probe}} A_{\text{Probe}} \quad (4.12)$$

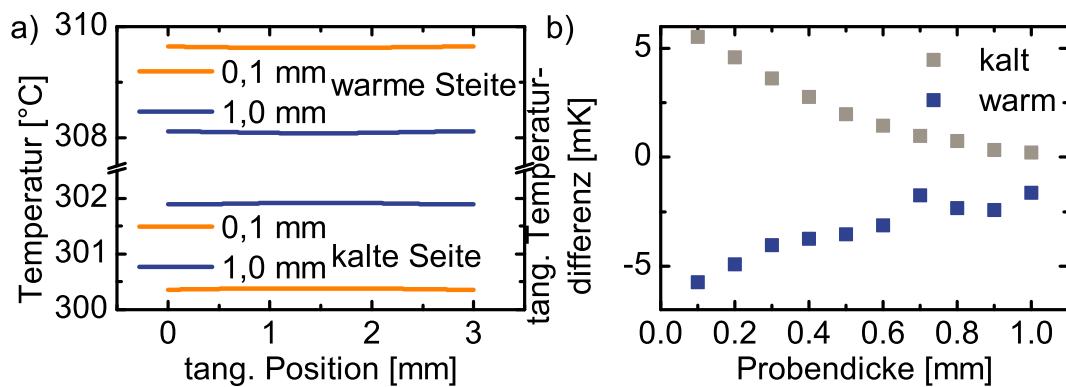
Der durch die Simulation bestimmte systematische Messfehler ist in Abbildung 4.12 dargestellt. Ein Fehler von deutlich weniger als 10 % ergibt sich ab einer Probendicke von 300  $\mu\text{m}$ . Damit die Experimente untereinander vergleichbar sind, sollte die Probe immer auf die gleiche Dicke geschliffen werden.

#### **Temperaturverteilung orthogonal zum Temperaturgradienten**

Für bestimmte Messungen ist es notwendig, sicherzustellen, dass orthogonal zum aufgeprägten Temperaturgradienten keine weiteren Temperaturgradienten über der Probe auftreten. Dafür wird die Temperaturverteilung an der Front und Rückseite der Probe simuliert und gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.13 dargestellt. Abbildung 4.13a) zeigt das Temperaturprofil an der Vorderseite (warm) und an der



**Abbildung 4.12.:** Prozentualer Fehler bei der Messung des Seebeck-Koeffizienten bei der Bestimmung der Temperaturdifferenz über der Probe in Abhängigkeit von der Dicke der Probe am Beispiel von nanostrukturierten Silizium. Es empfiehlt sich, eine Probendicke von weniger als  $300\ \mu\text{m}$ , da andernfalls der Fehler größer als 6,7 % ist.



**Abbildung 4.13.:** Temperaturprofil a) und Temperaturdifferenz b) an der Probe orthogonal zum erzeugten Temperaturgradienten. Die orthogonalen Temperaturdifferenzen sind sehr klein und werden in allen weiteren Diskussionen als vernachlässigbar angesehen.

Rückseite (kalt). In Abbildung 4.13b) sind die Temperaturdifferenzen dargestellt. Die Temperaturdifferenzen sind in der Größenordnung  $\ll 10\ \text{mK}$  und können damit vernachlässigt werden.



## **Fehler**

Es wurde gezeigt, dass der statistische Fehler bei der Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten mit weniger als 1% (vergleiche Tabelle 4.3) verhältnismäßig klein ausfällt.

Der systematische Fehler ist in der Statistik durch das Bilden von Mittelwerten und linearen Ausgleichsgeraden nicht enthalten. Bedingt durch unsymmetrische Wärmeströme über dem Substrat, der Referenz und der Probe stellt sich eine ungleiche Temperaturverteilung ein. Dieser Fehler kann jedoch gering gehalten werden, indem man eine dünne Probe verwendet bzw. die Querschnittsfläche der Probe entsprechend anpasst (vergl. Gleichung 4.12). In der folgenden Arbeit werden Proben mit einer Dicke von  $300\text{ }\mu\text{m}$  verwendet. Dadurch wird die Temperaturdifferenz mit etwa 7 % überschätzt. Der damit bestimmte Seebeck-Koeffizient sollte etwa 7 % größer sein, als der durch die Messung bestimmte Seebeck-Koeffizient.

## **4.4. Andere Messmethoden**

### **4.4.1. Ortsaufgelöste Messung des Seebeck-Koeffizienten**

Um einen Einblick in die Mikro- und Nanostruktur der verwendeten Proben zu erhalten, gibt es verschiedene mikroskopische Methoden. Optische und die Elektronenstrahlmikroskopie sind prominente Vertreter hiervon. Es gibt auch eine Reihe anderer Möglichkeiten, Zugriff auf die Probenstruktur zu erhalten und dabei physikalische Kräfte (Rasterkraftmikroskopie) oder Effekte (Seebeck-Mikroskopie) zu nutzen. Verschiedene Methoden der thermischen Mikroskopie sind in [Majumdar, 1999] dargestellt. Mit Hilfe der ortsaufgelösten Messung des Seebeck-Koeffizienten ist es möglich, die Oberfläche eines beliebigen Materials zu kartographieren, wobei der Informationsgehalt durch den Seebeck-Koeffizienten dargestellt wird [Bian et al.,

2005; Kim et al., 2007; Lyeo et al., 2004; Ziolkowski et al., 2006]. Mit Hilfe dieses Verfahrens, wird ein Einblick in die elektronische Struktur der Probe ermöglicht.

Für die Seebeck-Mikroskopie wird eine elektrisch leitende Messspitze benötigt. Zusätzlich bedarf es einer konstanten Temperaturdifferenz zwischen der Messspitze und der Probe.

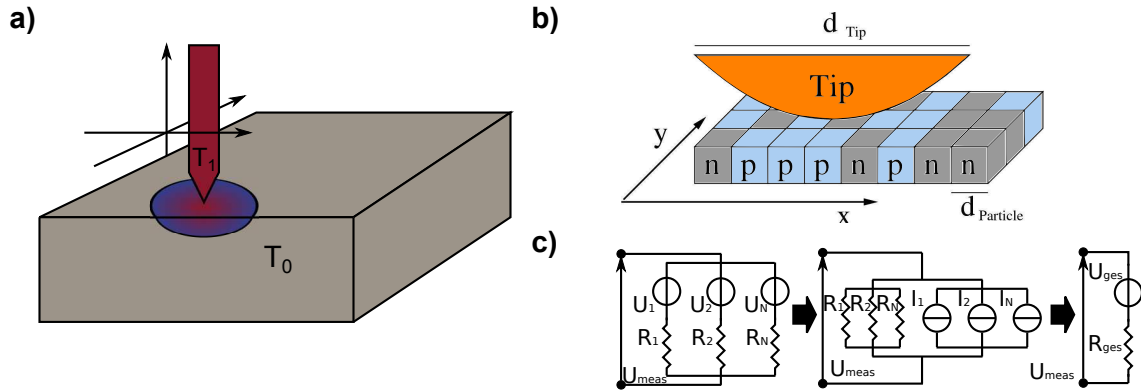
Die hier verwendeten orts aufgelösten Messungen des Seebeck-Koeffizienten wurden vom Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt durchgeführt. Detaillierte Informationen können in der folgende Quelle nachgelesen werden [Platzek et al., 2005; Ziolkowski et al., 2006].

In dem Verfahren wird eine Messspitze mit einem Spitzenradius von  $9\text{ }\mu\text{m}$  und einer integrierten Heizwendel genutzt. Dabei wird die Probe auf eine definierte Temperatur  $T_0$  gebracht. Durch den Kontakt zwischen Spitze und Oberfläche der Probe diffundiert Wärme ausgehend von der Temperatur der Spitze ( $T_1$ ) in das Material. Im Material entsteht eine halbkugelsymmetrischer Wärmegradient, von wenigen Mikrometern Ausdehnung (vergl. Abbildung 4.14). Innerhalb dieses Bereiches wird durch den Temperaturunterschied zwischen dem kalten Teil des Materials und der warmen Spitze die Seebeck-Spannung gemessen. Aufgrund der Tatsache, dass der Temperaturgradient in Form einer Halbkugel nur oberflächennah vorliegt, muss der erhaltene Seebeck-Koeffizient auch als Eigenschaft der Oberfläche verstanden werden, und kann sich eventuell vom Seebeck-Koeffizienten des Volumenkörpers unterscheiden. In Abbildung 4.14a) ist das Prinzip der Messung skizziert.

Die Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten erfolgt dadurch, dass zwei Spannungen zwischen der Spitze und dem Material mit zwei unterschiedlichen Thermodrähten (CuCu, CuNi) gemessen werden.

$$U_{\text{CuCu}} = (\alpha - \alpha_{\text{CuCu}})(T_1 - T_0) \quad (4.13)$$

$$U_{\text{CuNi}} = (\alpha - \alpha_{\text{CuNi}})(T_1 - T_0) \quad (4.14)$$



**Abbildung 4.14.:** Prinzip der orts aufgelösten Messung des Seebeck-Koeffizienten. a) Skizze der Methode b) eine vergleichsweise große Messspitze soll wesentlich kleinere Strukturen auflösen. Daraus folgt, dass die gemessene Spannung einer gewichteten Mittelung entspricht. c) Mehrere parallele Spannungsquellen mit Innenwiderständen werden in eine Spannungsquelle transformiert.

Damit entfällt das direkte Messen der Temperaturen sowohl an der Spitze als auch auf der Probe. Die jeweils gemessenen Spannungen setzen sich aus der Thermospannung der Probe und der Thermospannung des Thermodrahtes zusammen. Die Bestimmung des Seebeck-Koeffizient  $\alpha$  erfolgt mit Hilfe von Gleichung 4.15. Diese ist im Anhang E.1 hergeleitet.

$$\alpha = \frac{U_{\text{CuNi}}}{U_{\text{CuCu}} - U_{\text{CuNi}}} (\alpha_{\text{CuCu}} - \alpha_{\text{CuNi}}) + \alpha_{\text{CuCu}} \quad (4.15)$$

Ein potentieller Fehler der Methode liegt darin, dass entlang der Messspitze auch eine Thermospannung entstehen kann, welche einen zusätzlichen Beitrag liefert. Diese ist in der hier dargestellten Betrachtung nicht erfasst. Durch das Positionieren der Messspitze auf der Probenoberfläche, kann an verschiedenen Positionen die Messung wiederholt werden, welches zur ortsabhängigen Messung führt.

### **Einfluss der Messspitze auf des Messsignal**

Die im Experiment verwendete Messspitze hat einen Spitzenradius von  $9\,\mu\text{m}$ . Es ist davon auszugehen, dass die zu untersuchenden Strukturen kleiner sind, als der Durchmesser der Messspitze (vergleiche Abbildung 4.14b). Das mit der Spitze gemessene Spannungssignal setzt sich aus verschiedenen parallel geschalteten Spannungsquellen zusammen (siehe hierfür Abbildung 4.14c). Die einzelnen parallelen Spannungsquellen und Widerstände werden mit Hilfe des Theorems von Thévenin und Norton zu einer Spannungsquelle zusammengefasst [Becker et al., 2012b]. Eine Herleitung ist dem Anhang E.2 beigelegt.

$$U = \frac{\sum_{i=1}^N U_i \prod_{j \neq i} \frac{l_j}{e_0 \mu_j c_j A_j}}{\sum_{i=1}^N \prod_{j \neq i} \frac{l_j}{e_0 \mu_j c_j A_j}} \quad (4.16)$$

Dabei sind  $U_i$ ,  $\mu_j$ ,  $c_j$ ,  $A_j$  and  $l_j$  die Spannung der entsprechenden Spannungsquelle, die Ladungsträgermobilität, die Ladungsträgerkonzentration, die geometrische Querschnittsfläche und die Länge. Es wird davon ausgegangen, dass die geometrischen Parameter, sowie die Ladungsträgerbeweglichkeit unabhängig von der Spannungsquelle sind, womit sich die Formel vereinfachen lässt zu:

$$U_{meas} = \frac{\sum_{i=1}^N U_i \prod_{j \neq i} c_j^{-1}}{\sum_{i=1}^N \prod_{j \neq i} c_j^{-1}} \quad (4.17)$$

Es ist zu erwarten, dass das gemessene Signal durch die vergleichsweise große Breite der Messspitze, nicht der tatsächlichen Verteilung des Seebeck-Koeffizienten im Material entspricht.

#### **4.4.2. Elektrische Charakterisierung mit Hilfe des Parameteranalysators**

Für die elektrische Charakterisierung in Hinsicht auf Strom-Spannungskennlinien wird ein Keithley 4200-SCS Halbleiter-Parameteranalysator verwendet. Das Gerät ist kombiniert mit einem 4-Spitzen Messplatz, mit dem in einer Vier-Punkt-Kontaktierung gemessen werden kann. Die Spitzen werden linear und in äquidistanten Abständen auf der Probe positioniert. Über die äußeren Kontakte wird ein Strom aufgeprägt. Anschließend wird die Spannung gemessen, welche über den inneren Spitzen abfällt. Zwischen dem Einprägen des Stromes und dem Messen der Spannung wird eine Verzögerungszeit von 100 ms eingestellt, damit eventuelle Fallen für Ladungsträger gesättigt werden.

#### **4.4.3. Elektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie**

Die Mikrostrukturanalyse wird mit einem Raster-Elektronenmikroskop durchgeführt. Das Gerät ist ein JSM 7500F der Firma Jeol. Die Bilder werden mit einem Sekundär-Elektronen Detektor aufgenommen. Durch die Dotierung des Siliziums muss keine zusätzliche Behandlung vorgenommen werden, um Aufladungseffekte zu verhindern.

Mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie wird die elementspezifische Analyse für Phosphor vorgenommen. Der Detektor XFlash Detector 5030 der Firma Bruker befindet sich im Elektronenmikroskop.



## 5. Ergebnisse und Diskussion

Eines der übergeordneten Ziele der Arbeit ist die Untersuchung der p-n Übergänge im Sinne der Eignung für thermoelektrische Anwendungen. Weiterhin ist der Prozess des Stromsinterns mit thermoelektrischen Materialpulvern in Hinblick auf Inhomogenitäten nicht vollständig verstanden.

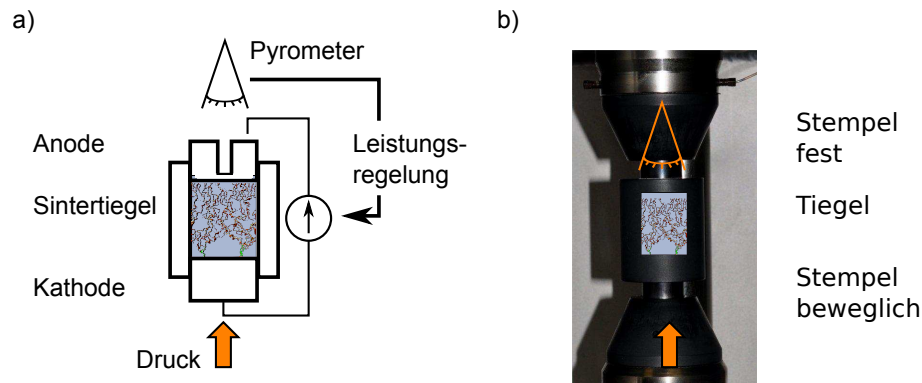
Im folgenden Kapitel wird sowohl auf den Prozess des Stromsinterns eingegangen, als auch die morphologischen und elektrischen Eigenschaften der p-n Übergänge untersucht.

### 5.1. Peltier-Effekt bei stromaktiviertem Sintern

Während des Sinterns kann die Temperatur des Pulvers nicht im Sintertiegel gemessen werden, sondern nur nahe der Grenzfläche zwischen Pulver und Elektrode (vergleiche Abbildung 5.1). Diese messtechnische Realisierung birgt einen erheblichen Nachteil in der exakten und vor allem vergleichbaren Bestimmung der Sintertemperatur in sich.

Die Stromstärke während des stromaktivierten Sinterns liegt zwischen 100 und 1000 Ampere. Bei Stromstärken dieser Größenordnung kann der Peltier-Effekt einen durchaus nenneswerten Einfluss auf die Wärmeverteilung in der Probe haben.

Der Einfluss des Peltier-Effektes ist in Abbildung 5.2 schematisch dargestellt. Über die Elektrode wird die Leistung  $P = RI^2$  zugeführt. Dabei ist  $I$  der elektrische



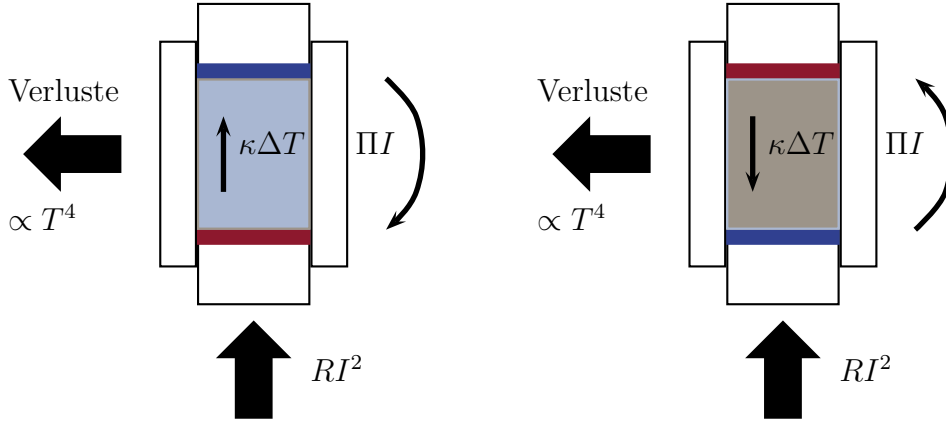
**Abbildung 5.1.:** a) Querschnitt durch den Sintertiegel. Das Pyrometer misst die Temperatur an der oberen Tiegelseite (Anode) und kontrolliert die zugeführte Leistung. b) Foto des Sintertiegels mit den zwei Stempeln. Zur Verdeutlichung ist das Pyrometer, die Pulverschüttung und die Druckrichtung des Stempels angedeutet.

Strom, welcher durch die leistungsgeregelte Stromquelle bereitgestellt wird, und  $R$  ist der Widerstand des Tiegels mit dem Pulver.

Ab einer bestimmten Temperatur wird der Verlust durch Wärmestrahlung die Leistungsbilanz stark beeinflussen. Der Zusammenhang zwischen der Temperatur des Körpers und der abgestrahlten Wärme ist durch das Stefan-Boltzmann-Gesetz beschrieben. Die abgestrahlte Wärmeleistung ist proportional zu  $T^4$ .

Aufgrund des hohen elektrischen Stromes, der durch das Pulver fließt, kommt es zusätzlich zu einer Umverteilung von Wärme. Für diese Umverteilung ist der Peltier-Effekt verantwortlich. Mit der gerichteten Bewegung der Ladungsträger (elektrischer Strom) kommt es zur Verschleppung von thermischer Energie. Die Differenz der transportierten Energie zwischen zwei verschiedenen Materialien wird an den Grenzflächen der Materialien aufgenommen oder abgegeben. Aus der Umverteilung von thermischer Energie folgt ein Temperaturgradient über dem zu versinternden Material, welcher durch die thermische Leitfähigkeit wieder abgebaut wird. Die Leistungsbilanz ist in Gleichung 5.2 formuliert.





**Abbildung 5.2.:** Der Einfluss des Peltier-Effektes beim Sintern zeigt sich darin, dass sich an der Pulver-Elektroden Grenzfläche eine Wärmesenke oder eine Wärmequelle befindet. Da die Temperatur an eben dieser Grenzfläche gemessen wird, hat dies erhebliche Auswirkungen auf die Bestimmung der Temperatur. Des Weiteren können große Temperaturgradienten über dem Sinterling während des Prozesses entstehen.

$$c_p m \frac{dT}{dt} = RI^2 - \kappa \Delta T + \Pi I - Q_{\text{Verlust}} \quad (5.1)$$

$$0 = RI^2 - \kappa \Delta T + \Pi I - Q_{\text{Verlust}} \quad (5.2)$$

Eine einfache Abschätzung soll helfen, den Einfluss des Peltier-Effektes richtig einzuordnen.

$$\Pi I = \alpha T I = \kappa \frac{A}{l} \Delta T \quad (5.3)$$

$$\Delta T = \frac{\alpha T I}{\kappa \frac{A}{l}} \quad (5.4)$$

Tabelle 5.1 zeigt eine Abschätzung der Temperaturdifferenz mit Gleichung 5.4 über dem Sinterkörper für verschiedene Parameter. Im Durchschnitt werden Temperaturdifferenzen über der Probe von zirka 50 K vorhergesagt. Die Abschätzung neigt eher zur Unterschätzung des Effektes, sodass die tatsächlichen Temperaturdifferenzen sogar stärker ausfallen können. Nicht berücksichtigt ist beispielsweise, dass der

Verlust durch Wärmestrahlung ebenfalls durch Energiezufuhr in Form von elektrischem Strom kompensiert werden muss.

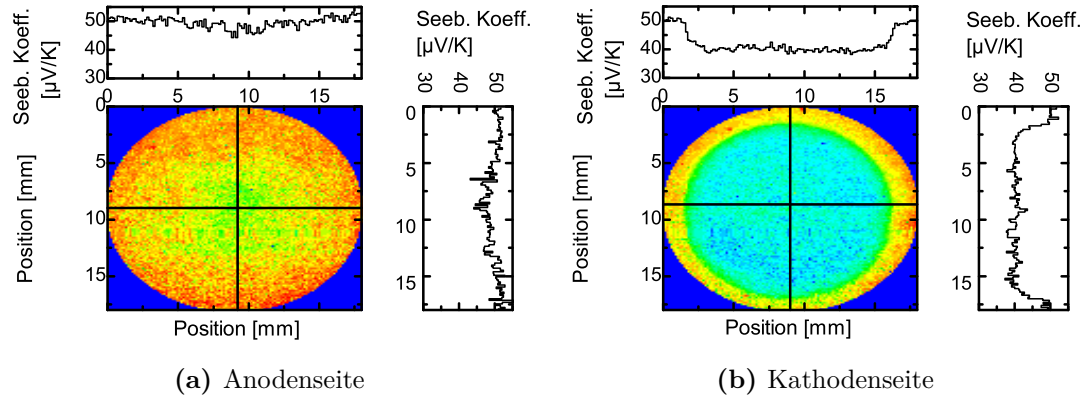
Einen Nachweis für den Einfluss des Peltier-Effektes während des Sinterns lässt sich für unipolare Proben indirekt führen. Dafür kann man Eigenschaften der Probe an der Kathoden- und Anodenseite untersuchen, die von der Sintertemperatur abhängen. Eine solche physikalische Eigenschaft ist der Seebeck-Koeffizient. Dieser ist in erster Linie abhängig von der Ladungsträgerkonzentration des Materials (vergleiche Formel 2.44). Die aktivierte Ladungsträgerkonzentration im Material hängt signifikant von der Sintertemperatur ab [Keawprak et al., 2005; Muta et al., 2005].

### 5.1.1. Der Peltier-Effekt an unipolare Proben

Lässt sich an der Anodenseite und an der Kathodenseite ein Unterschied im Seebeck-Koeffizienten messen, kann dies über die Ladungsträgerkonzentration auf die Sintertemperatur zurückgeführt werden. In Abbildung 5.3 ist der Seebeck-Koeffizient einer Bor-dotierten Probe an der Oberseite und der Unterseite dargestellt. Die Proben wurden am Deutschen Zentrum für Luft und Raumfahrttechnik von Andre-

**Tabelle 5.1.:** Abschätzung des Temperaturgradienten durch den Peltier-Effekt (vergl. Gleichung 5.4). Bei typischen Parametersätzen liegt die abgeschätzte Temperaturdifferenz zwischen 43 und 61 Kelvin. Die Abschätzung neigt eher zur, Unterschätzung weil die tatsächlichen Sintertemperaturen meist höher sind.

$T$ [K]	$I$ [A]	$\lambda$ [W/mK]	$\frac{A}{l}$ [m]	$\alpha$ [ $\mu$ V/K]	$\Delta T$ [K]
1273	500	35	0,105	250	43
1373	500	35	0,105	250	47
1273	600	35	0,105	250	51
1273	500	25	0,105	250	61



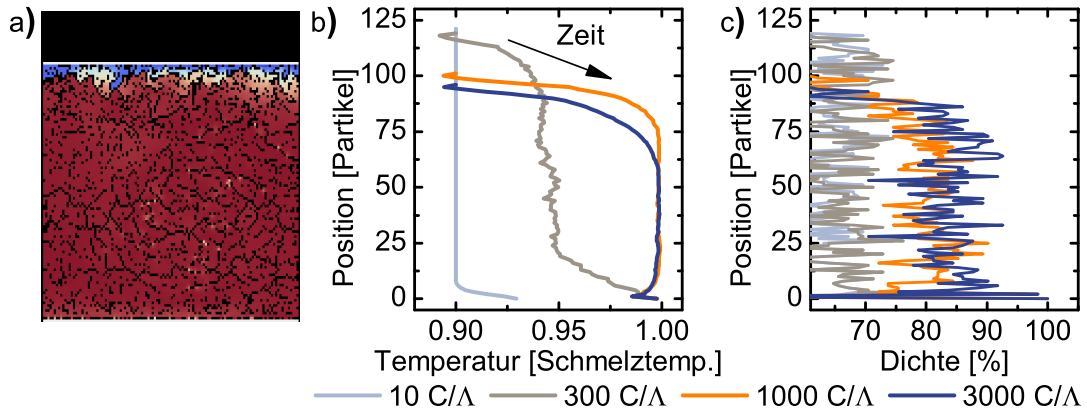
**Abbildung 5.3.:** Seebeck-Koeffizient in  $\mu\text{V}/\text{K}$  an der oberen und unteren Seite der einer Bor-dotierten Probe. Im Zentrum der Probe unterscheiden sich die Werte um ca. 20 %. Der Unterschied ist auf den Peltier-Effekt beim Sintern zurückzuführen.

as Schmitz mit einem Seebeck-Mikroskop vermessen. Die Sinterparameter können der Tabelle 5.2 entnommen werden. Die orts aufgelösten Messungen des Seebeck-Koeffizienten zeigen einen deutlichen Unterschied zwischen der Kathodenseite der Probe und der Anodenseite. In beiden Messungen ist der Seebeck-Koeffizient in der Größenordnung von 40 bis  $50 \mu\text{V}/\text{K}$ . Im Gegensatz zur Kathodenseite weist der Seebeck-Koeffizient auf der der Anode zugewandten Seite keine Inhomogenitäten auf. Der Seebeck-Koeffizient hat einen Betrag von  $\approx 50 \mu\text{V}/\text{K}$ .

Die Kathodenseite zeigt eine gut zu erkennende Ringstruktur. Der äußere Ring hat eine Breite von 2 bis 3 mm. In diesem Bereich ist der Seebeck-Koeffizient mit  $50 \mu\text{V}/\text{K}$  so stark ausgeprägt, wie auf der Anodenseite der Probe. Der innere Be-

**Tabelle 5.2.:** Sinterprozessparameter

Sintertemperatur	Druck	Heiz & Kühlrate	Haltezeit
1250 °C	35 MPa	100 K/min	3 min



**Abbildung 5.4.:** Ergebnisse aus der Modellierung des Peltier-Effektes beim Sintern. a,b) Temperaturverteilung in der Pulverschüttung. Die Temperatur ist in Einheiten der Schmelztemperatur angegeben. Die Zeit ist durch die spezifische Wärmekapazität und die Wärmeleitfähigkeit definiert. c) Modelliertes Verdichtungsprofil des Sinterprozesses. Die Abbildung ist der Veröffentlichung [Becker et al., 2012a] entnommen.

reich der Probe zeigt einen deutlich kleineren aber dennoch konstanten Seebeck-Koeffizienten von  $\approx 40 \mu\text{V/K}$ .

Der Einfluss des Peltier-Effektes kann auch qualitativ modelliert werden. Erweitert man das Netzwerkmodell für das Stromsintern [Schwesig et al., 2011] mit dem Peltier-Effekt, zeigt sich an den Pulver-Elektroden-Grenzflächen deutlich der Einfluss des Peltier-Effektes. Abbildung 5.4 zeigt die Ergebnisse der Modellierung. Die Abbildung 5.4a) zeigt die Temperaturverteilung einer Momentaufnahme der simulierten Pulverschüttung. In Abbildung 5.4b) ist das Temperaturprofil im Sintertiegel dargestellt, wobei die Kompression berücksichtigt ist. Heiz- und Kühleffekte lassen sich sehr gut an den Elektroden identifizieren. Die Temperatur ist in Einheiten der Schmelztemperatur dargestellt. Die Einheit der Zeit ist durch die spezifische Wärmekapazität und die Wärmeleitfähigkeit definiert. Abbildung 5.4c) zeigt den durch den Peltier-Effekt beeinflussten Grad der Verdichtung mit Ortsauflösung. Die Modellierung wurde im Rahmen einer Kooperation mit Sebastian Angst und Prof. Wolf

(theoretische Physik) der Universität Duisburg Essen durchgeführt [Becker et al., 2012a].

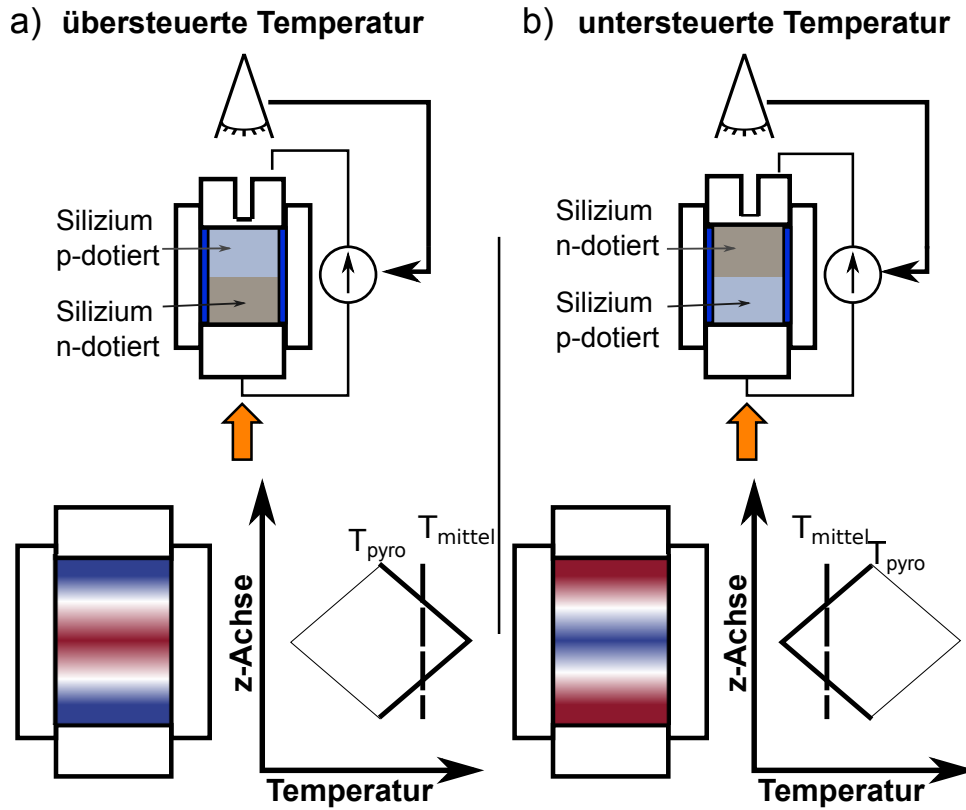
Das beschriebene Ergebnis ist in Abbildung 5.2 (links) skizziert. Aufgrund der Verschleppung von Wärme von der Anoden- zur Kathodenseite, befinden sich die Pulver-Elektroden Grenzflächen auf unterschiedlichen Temperaturen. Die Kathodenseite ist deutlich wärmer als die Anodenseite, wodurch Dotierstoffatome an der Kathodenseite deutlich besser in das Siliziumgitter eingebaut werden. Aufgrund der dadurch resultierenden stärkeren Dotierung, ist der Seebeck-Koeffizient auf der Kathodenseite kleiner.

Eine orts aufgelöste Messung des Seebeck-Koeffizienten ist demnach eine gute Methode, die Temperaturverteilung während des Sinterprozesses indirekt zu analysieren.

#### 5.1.2. Der Peltier-Effekt an geschichteten Strukturen

Nachdem der Einfluss des Peltier-Effektes beim Sintervorgang unipolarer Proben an der Proben-Elektroden Grenzfläche gezeigt wurde, soll nun der Fragestellung gefolgt werden, wie sich der Peltier-Effekt auf die verwendeten Doppelschichtproben auswirkt. Dafür wird der Sintertiegel nacheinander mit zwei unterschiedlich dotierten Siliziumpulverschüttungen zu gleichen Anteilen gefüllt (siehe Abschnitt 4.2.4, S. 56).

Der Nachweis des Peltier-Effektes bei einem Sintervorgang von bipolaren Proben lässt sich nicht so einfach führen, wie zuvor der Nachweis mit unipolaren Proben geführt wurde. Die Ursache hierfür ist darin zu sehen, dass die Elektroden-Pulver Grenzflächen aufgrund des Vorzeichenwechsels des Peltier-Koeffizienten in den unterschiedlich dotierten Bereichen, zugleich entweder einen kühlenden oder heizenden Einfluss haben (vergl. Abbildung 5.5). Eine direkte Betrachtung der Oberfläche des p-n Sinterlings würde keine Erkenntnis über den Peltier-Effekt während des Sintervorganges bringen. Jedoch verfügt das System über eine weitere Grenzfläche inner-



**Abbildung 5.5.:** Einfluss des Peltier-Effektes beim Stromsintern von Schichtsystemen. Die Variation der Schichtreihenfolge führt zu gegensätzlichen Temperaturprofilen innerhalb der Pulverschüttung während des Sinterns. Durch die Temperaturbestimmung an der oberen Elektroden-Pulver-Grenzfläche  $T_{pyro}$  wird die mittlere Temperatur  $T_{mittel}$  im Pulver unterschiedlich eingeregelt. a) Eine Kühlung an der Temperaturmessstelle führt zu einer höheren mittleren Temperatur verglichen mit der durch den Peltier-Effekt geheizten Temperaturmessstelle b).

halb der Pulverschüttung. Abhängig von der Reihenfolge der Pulverschüttung, wird an dieser Grenzfläche Wärme deponiert ( $\Pi_{np} = \Pi_p - \Pi_n > 0$ ), oder abtransportiert ( $\Pi_{pn} = \Pi_n - \Pi_p < 0$ ). Mit dieser Erkenntnis ist es naheliegend, dass sich die Temperatur während der Versinterung in direkter Nähe zum p-n Übergang von der Temperatur im Rest der Probe unterscheidet. Weiterhin sollte ein Unterschied in der Temperaturverteilung zwischen den zwei Schichtreihenfolgen auftreten. Die qualita-

tive Temperaturverteilung der beiden Schichtungen ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Es zeigt sich, dass eine Probe (Abb.: 5.5a) am p-n Übergang geheizt wird, während die Probe mit der anderen Schichtreihenfolge (Abb.: 5.5b) am p-n Übergang gekühlt wird. Die Temperaturumverteilung in der Pulverschüttung wird durch den Aufbau der Sinteranlage zusätzlich verstärkt. Die Temperatur, die mit dem Pyrometer an der Elektroden-Pulver Grenzfläche gemessen wird, ist die Größe, mit der der Strom für die Joulsche Erwärmung  $RI^2$  geregelt wird. Wird die Elektrode durch den Peltier-Effekt aktiv gekühlt, kompensiert die Sinteranlage die Kühlung durch einen größeren elektrischen Strom, welcher wiederum zu einem noch stärkeren Heizen am p-n Übergang führt. Umgekehrt reduziert die Sinteranlage den elektrischen Strom, wenn die Elektroden-Pulver Grenzfläche durch den Peltier-Effekt zu stark geheizt wird. Deswegen unterscheiden sich die Prozesstemperaturen am p-n Übergang bei den zwei Schichtreihenfolgen relativ stark.

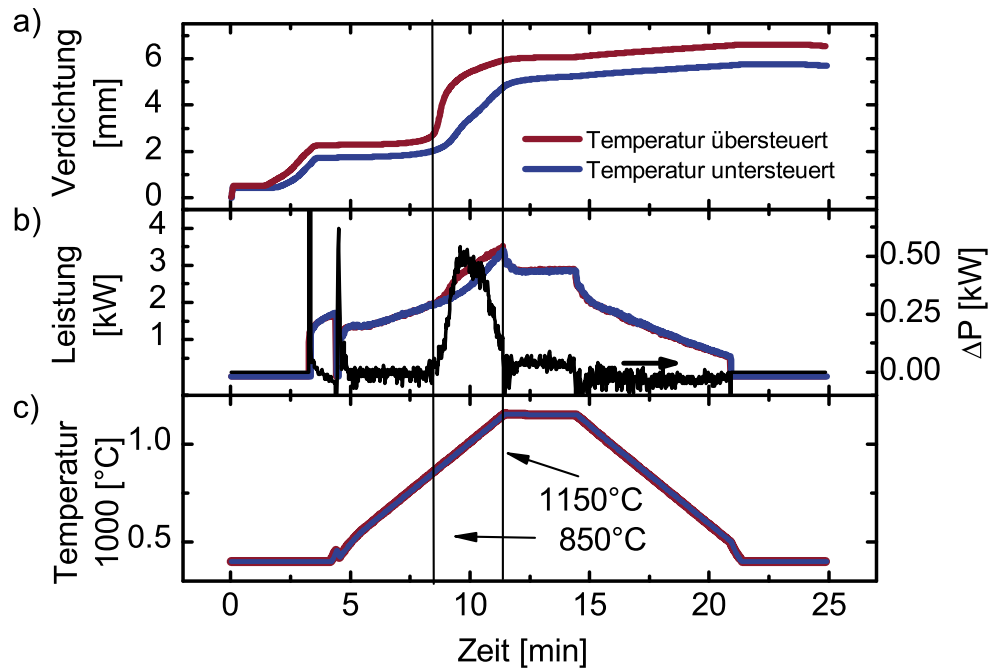
Nach diesen Überlegungen soll versucht werden, p-n Übergänge mit dem Stromsinterverfahren herzustellen, um experimentelle Hinweise zur Bestätigung des Peltier-Effektes zu finden.

Die dotierten Siliziumnanopartikel werden übereinander in den Sintertiegel geschichtet, wobei eine Durchmischung der Partikel verhindert wird. Anschließend erfolgt die Versinterung. Die Sinterparameter können Tabelle 5.3 entnommen werden.

In Abbildung 5.6 ist der zeitliche Verlauf des Verdichtungsprozesses a), der einge-

**Tabelle 5.3.:** Sinterparameter für die Versinterung von p- und n-dotierten Silizium

Sintertemperatur	Druck	Heiz & Kühlrate	Haltezeit
1150 °C	35 MPa	100 K/min	3 min



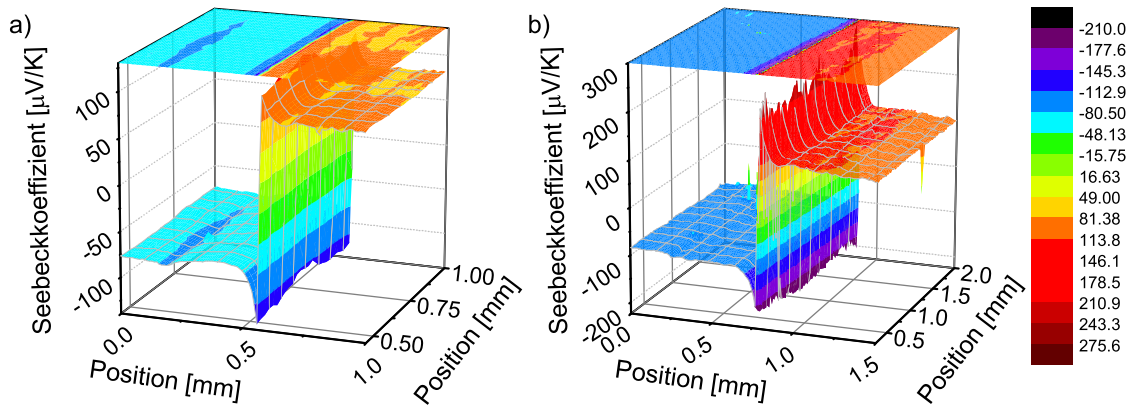
**Abbildung 5.6.:** Die Abbildung zeigt die ins System eingebrachte Leistung, die benötigt wird um den Temperatursollwert zu erreichen, den Innenwiderstand der Sinteranlage und die Temperatur im Sintertiegel. Zwischen 890 °C und 1150 °C kann das unterschiedliche Verhalten der Sinterrichtung erkannt werden. Der Unterschied im Widerstand und damit der Unterschied der eingepprägten Leistung kann als Unterschied zwischen den zwischen den Proben im Bezug zur p-n Grenzfläche verstanden werden.

prägten Leistung b) und die Temperatur c) (mit dem Pyrometer an der Elektroden-Pulver Grenzfläche gemessen) während des Sinterprozesses dargestellt. Es zeigt sich, dass die Proben einen unterschiedlich schnelle Verdichtung durchlaufen. Dieses Verhalten wird in dem markierten Bereich der ein Temperaturintervall von etwa 850 und 1150 °C deutlich.

Innerhalb desselben Intervalls unterscheiden sich auch die eingepprägten Leistungen der zwei Prozesse. Der maximale Leistungsunterschied der zwei Prozesse beträgt etwa 500 W und liegt bei einer Temperatur von zirka 1000 K.

Trotz der deutlichen Unterschiede im Verdichtungsprozess und beim Leistungsein-





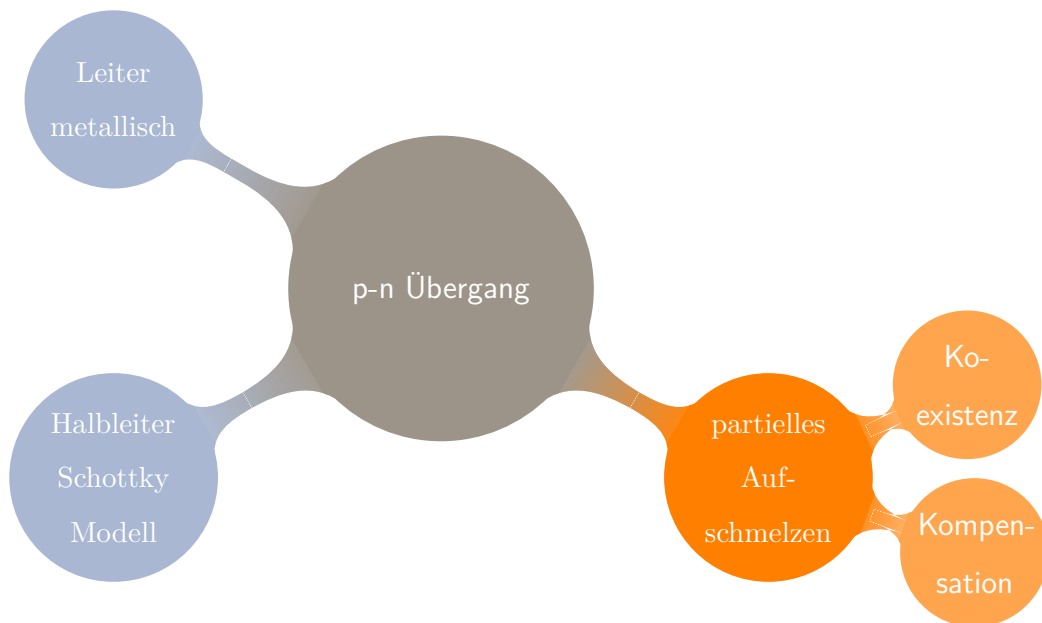
**Abbildung 5.7.:** Seebeck-Kartographie von zwei verschiedenen Proben gesintert in verschiedener Schichtreihenfolge. Durch den Peltier-Effekt resultiert eine ungleiche Temperaturverteilung (a) kalt - heiß - kalt / b) heiß - kalt - heiß). Man kann klar erkennen, dass es sich bei den zwei verschiedenen Messungen um Systeme mit je einem p-dotierten und einem n-dotierten Ladungsträgersystem handelt. Die Überschwinger im Seebeck-Koeffizienten resultieren aus der Ladungsträgerverarmung entlang des p-n Überganges.

trag, ist der Temperaturverlauf der zwei Prozesse identisch. Die Ergebnisse des Sinterprotokolls lassen sich sehr gut mit den vorher gemachten Überlegungen zum Peltier-Effekt und der problematischen Messung der Temperatur (Pyrometer an der Elektroden-Pulver Grenzfläche) deuten.

Somit lässt sich feststellen, dass die Versinterung des p-n Übergangs bei unterschiedlichen Temperaturen abläuft. Die Werte der Abschätzungen des Temperaturunterschiedes aus Tabelle 5.1 (S. 84) sind bei diesem Experiment mindestens zu verdoppeln. Damit ist zu erwarten, dass sich durch die unterschiedlichen Prozess-temperaturen die elektrischen Eigenschaften der p-n Übergänge unterscheiden.

## 5.2. Morphologie des gesinterten p-n Übergangs

In Abbildung 5.7 ist eine orts aufgelöste Messung des Seebeck-Koeffizienten eines gesinterten p-n Übergangs dargestellt. Beide Messungen sind dadurch gekennzeichnet,



**Abbildung 5.8.:** Mögliche Abhängigkeiten der Eigenschaft für den versinterten p-n Übergang. Es ist zu erwarten, dass der p-n Übergang metallisches Verhalten zeigt oder das Verhalten eines Halbleiterüberganges. Weiterhin könnte der Übergang zwischen den unterschiedlichen Dotierungen zu einer Koexistenz von unterschiedlich dotierten Partikeln führen, oder dazu, dass es zur Kompensation unterschiedlicher Ladungsträger kommt, sodass der Majoritätsladungsträger zurück bleibt.

dass zwei unterscheidbare Bereiche mit unterschiedlichen Vorzeichen im Seebeck-Koeffizient existieren. Weiterhin ist ein charakteristischer Übergang mit Überschwingern von einem Bereich zum anderen zu erkennen. Sowohl der Vorzeichenwechsel als auch der charakteristische Übergang wird auf die Existenz zweier Systeme mit unterschiedlichen Majoritätsladungsträgern zurückgeführt. Der Übergangsbereich erstreckt sich über zirka  $100\ \mu\text{m}$ .

Es soll sich der Frage nachgegangen werden, wie ein gesinterter Übergang von n-dotierten Siliziumnanopartikeln zu p-dotierten Siliziumnanopartikeln zu verstehen ist. Dabei sollen verschiedene Mechanismen (vergl. Abbildung 5.8) berücksichtigt werden. Bezüglich der Mikrostruktur des Übergangsbereiches sollen hier bestimmte

Fragen beantwortet werden. Kann man das System als einen p-n Übergang verstehen oder ähnelt es eher einem Metall-Metall Kontakt? Kann das System mit Hilfe des Schottky-Modells (abrupter p-n Übergang) beschrieben werden?

Um die Mikrostruktur des Übergangsbereiches zu verstehen, werden drei verschiedene Modelle vorgestellt und mit den Messdaten verglichen. Aus dem Vergleich der Modelle mit der Theorie wird auf das wahrscheinlichste Modell geschlossen.

### 5.2.1. Schottky-Modell eines p-n Überganges

Als erstes Modell wird die vorliegende Struktur mit einem Schottky p-n Übergang verglichen [Becker et al., 2012a]. Dieses Modell drängt sich aufgrund der Analogie zweier getrennter Ladungsträgersysteme auf.

Die elektronischen Eigenschaften herkömmlicher p-n Übergänge sind maßgeblich durch die Verteilung der Ladungsträger am p-n Übergang festgelegt. Die Ladungsträgerverteilung legt die Bandverbiegung fest. Umgekehrt lässt sich aus der Bandverbiegung die Ladungsträgerverteilung bestimmen. Ähnlich wie die Ladungsträgerdichte ist auch der Seebeck-Koeffizient eine Funktion der Bandverbiegung (vergl. Formel 2.45). Es lässt sich also durch Kenntnis des Seebeck-Koeffizienten auf die vorliegende Bandverbiegung schließen oder durch Vorgabe einer Bandverbiegung ein Seebeck-Koeffizient berechnen.

Für die Beschreibung des ortsaufgelösten Seebeck-Koeffizienten ist eine genaue Kenntnis der Bandverbiegung notwendig. Folgende Annahmen werden im Schottky-Modell getroffen:

1. Die Ladungsträgerdichte kann durch eine Boltzmann-Verteilung beschrieben werden.
2. Der Verlauf der Dotierung entspricht einer Sprungfunktion ( $N_n : x < 0; N_p : x > 0$ ).

Diese Annahmen ermöglichen eine vollständige analytische Beschreibung der Bandverbiegung im Rahmen des Schottky-Modells [Sze, 1981, S. 74 ff]. Nahe des p-n Übergangs muss dem Einfluss der Minoritätsladungsträger Rechnung getragen werden, weil die Majoritätsladungsträger in ähnlicher Quantität vorliegen wie die Minoritätsladungsträger. Das heißt, dass der elektronische Transport in zwei Bändern abläuft. Aufgrund des Transports in zwei Bändern wird Gleichung 2.48 zur Beschreibung des Seebeck-Koeffizienten genutzt, wobei der Seebeck-Koeffizient der einzelnen Bänder durch Gleichung 2.45 gegeben ist. Die elektrische Leitfähigkeit ist proportional zur Ladungsträgermobilität  $\tilde{\mu}$  und der Ladungsträgerkonzentration  $n$ .

$$\sigma = e_0 n \tilde{\mu} \quad (5.5)$$

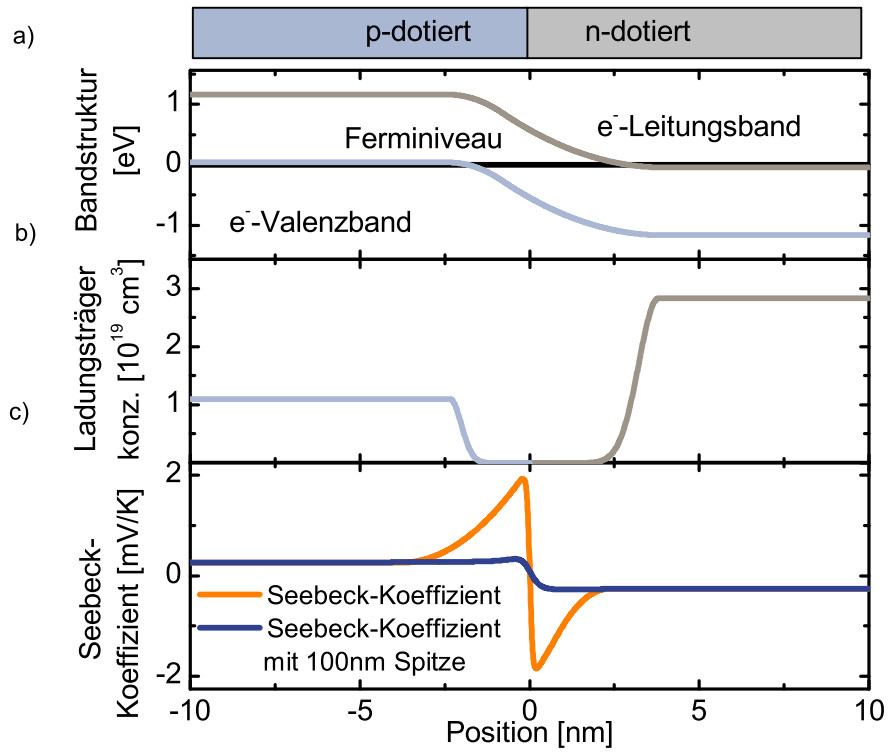
Die Ladungsträgermobilität wird zur Vereinfachung als konstant angesehen, und die Ladungsträgerkonzentration  $n = n(E_T - \mu)$  ist eine Funktion der Bandverbiegung.

$$\sigma = e_0 \tilde{\mu} N_{\text{eff}} e^{-\frac{E_T(x) - \mu(x)}{k_b T}} \quad (5.6)$$

Dabei ist  $N_{\text{eff}}$  die effektive Ladungsträgerkonzentration und unterliegt sowohl einer Temperaturabhängigkeit als auch einer Abhängigkeit von der effektiven Masse. Insbesondere durch die Abhängigkeit von der effektiven Masse unterscheidet sich die effektive Ladungsträgerkonzentration von Elektronen und Löchern. Die Bandverbiegung wird durch die Poisson-Gleichung bestimmt. Dafür muss jedoch die Breite der Raumladungszone  $W_{\text{pn}}$  ermittelt werden [Sze, 1981, S. 77], die von der Permittivität des Materials  $\epsilon$ , der Diffusionsspannung  $V_{\text{BI}}$  und der Dotierkonzentration von Donatoren und Akzeptoren  $N_A$  und  $N_D$  abhängt.

$$W_{\text{pn}} = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon_r}{e_0} \frac{N_A + N_D}{N_A \cdot N_D} V_{\text{BI}}} \quad (5.7)$$

In der Raumladungszone kompensieren sich die gleiche Anzahl von Löchern und



**Abbildung 5.9.:** a) Bandstruktur und Ladungsträgerverteilung entlang des p-n Übergangs nach Schottky. Die Breite der Raumladungszone fällt aufgrund der hohen Dotierkonzentration sehr klein aus. b) Aus der Bandverbiegung berechneter Seebeck-Koeffizient und das hypothetisch gemessene Signal mit verschiedenen Messspitzen. Der Seebeck-Koeffizient zeigt sehr hohe und schmale Überschwinger. Das messbare Signal würde jedoch keine messbaren Überschwinger zeigen.

Elektronen, was auf die folgende Gleichung führt:

$$N_A W_A = N_D W_D \quad (5.8)$$

$$N_A W_A = N_D (W_{pn} - W_A) \quad (5.9)$$

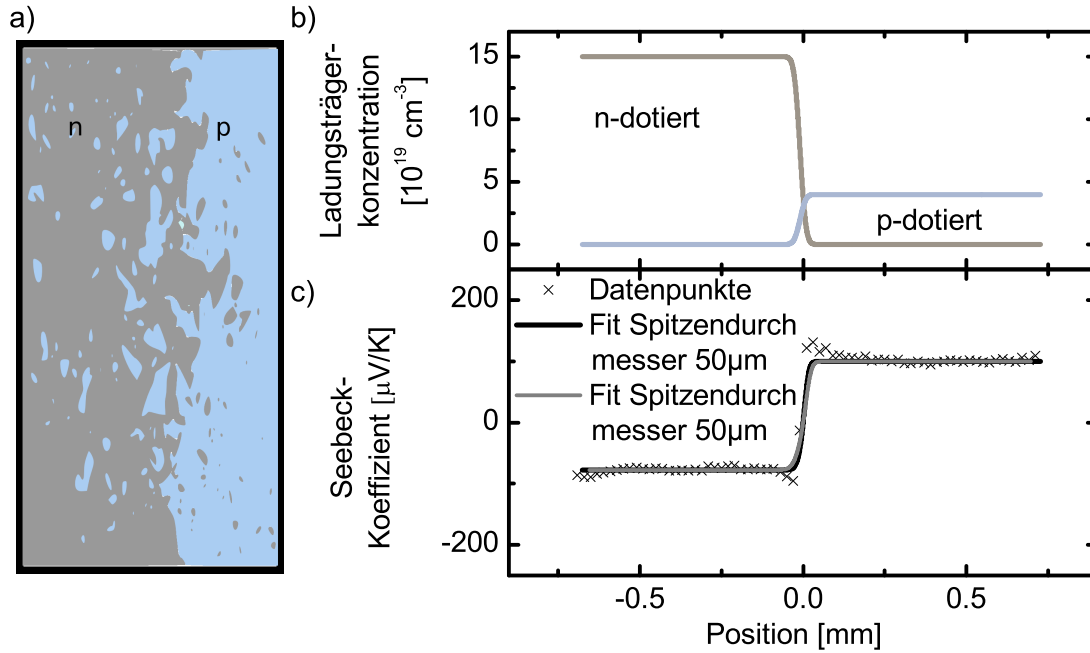
Mit den vorgestellten Gleichungen lässt sich die Bandverbiegung berechnen, woraus die Ladungsverteilung und der Seebeck-Koeffizient ortsabhängig berechnet werden kann. Da die Breite der Verarmungszone einzig von der Stärke der Dotierung abhängt, ist die Dotierkonzentration in den zwei Gebieten der freie Parameter. Eine

Variation der Dotierkonzentration erlaubt es, verschiedene Seebeckscans zu modellieren. In Abbildung 5.9 ist das Energiebandschema, die Ladungsträgerkonzentration und der Seebeck-Koeffizient eines p-n Übergangs dargestellt. Damit ein Vergleich zu den gemessenen Daten hergestellt werden kann, muss der Seebeck-Koeffizient mit der Breite der Messspitze gefaltet werden. Für die hier gezeigte Abbildung wurde eine Messspitze von 100 nm verwendet. Der Seebeck-Koeffizient zeigt direkt am Übergang sehr hohe Absolutwerte. Durch die verhältnismäßig breite Messsonde wird jedoch eine Mittelwertbildung vorgenommen. Dadurch wird die berechnete Intensität des hypothetischen Messsignals sehr stark verkleinert (vergl. Abbildung 5.9c). Ein Vergleich mit den gemessenen Daten führt auf den in Abbildung 5.9c dargestellten Seebeck-Koeffizienten. Der charakteristische Vorzeichenwechsel des p-n Übergangs lässt sich im Bild des Schottky p-n Überganges auf einer Längenskala von wenigen Nanometern wiederfinden.

### 5.2.2. Vermischung metallisch leitender Partikel ohne Kompensation

Im Folgenden soll eine Durchmischung von p- und n-dotierten Partikeln angenommen werden. Beide Partikelsorten sollen im Übergangsbereich nebeneinander gleichberechtigt existieren. Abbildung 5.10a) verdeutlicht die vorgegebene Morphologie. Es wird angenommen, dass sich die Dotierung im Partikel nicht ändert. Auch der Kontakt zwischen zwei unterschiedlich dotierten Partikeln hat keinen Einfluss auf die Ladungsträgerkonzentration. Dies lässt sich mit einer sehr schmalen Raumladungszone erklären, die aufgrund der sehr hohen Dotierung der Partikel entstehen würde.

Demzufolge haben alle p- und n-dotierten Partikel jeweils die gleiche Ladungsträgerkonzentration und den gleichen Seebeck-Koeffizienten. Der Übergang von einer



**Abbildung 5.10.:** a) Modell der Durchmischung unterschiedlicher Ladungsträger. Ein Sperrschicht isoliert die p- und n-dotierten Partikel von einander. Der Übergang von einer Dotierung zur Anderen wird durch eine Gaußsche Fehlerfunktion beschrieben. b & c) Berechneter Seebeck-Koeffizient und Ladungsträgerverteilung aus dem zugrunde liegenden Modell. Der Seebeck-Koeffizient weist keine Überschwinger auf, während die Übergangsbreite in der richtigen Größenordnung liegt. Die Ladungsträgerverteilung zeigt, dass es einen Bereich gibt, in dem die unterschiedlich dotierten Partikel nebeneinander existieren.

Partikelsorte zur anderen soll durch statistische Prozesse während der Schüttung und des Sinterns beschrieben werden. Um den funktionalen Zusammenhang für den Übergang zwischen den Partikeln zu beschreiben wird aus empirischer Motivation die Gaußsche Fehlerfunktion  $Erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-z^2} dz$  verwendet. Die Ladungsträgerkonzentration pro Partikel ist, wie zuvor erwähnt, konstant, jedoch ändert sich die Partikelkonzentration im Volumen. Daraus folgt, dass die Leitfähigkeit durch die Partikelverteilung definiert ist, weil sich die verschiedenen Partikel gegenseitig substituieren. Die Ladungsträgerkonzentration wird durch die folgende Gleichung

beschrieben.

$$c_{n,p}^{\text{res}}(x) = c_{n,p} \left[ 0.5 \pm 0.5 \cdot \text{Erf} \left( \frac{x - x_{\text{mitte}}}{d} \right) \right] \quad (5.10)$$

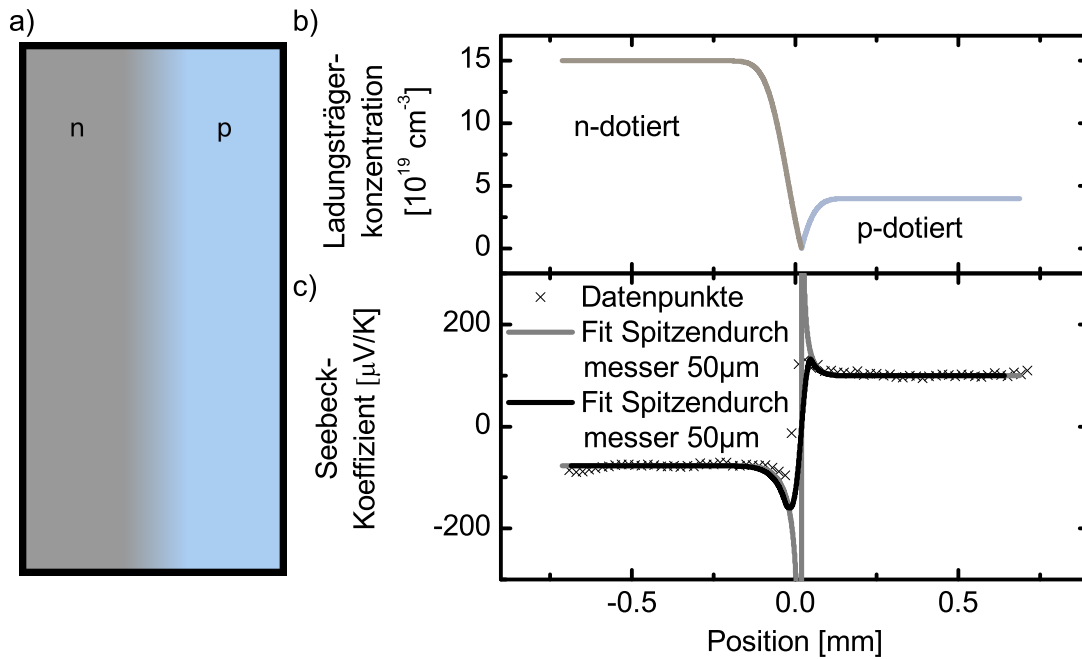
Dabei beschreibt  $x_{\text{mitte}}$  die Stelle, an der die unterschiedlich dotierten Partikel im Verhältnis 1:1 vorliegen,  $d$  ist die Breite des Mischbereiches und damit ein freier Fitparameter. Die Startkonzentration  $c_n$  und  $c_p$  lassen sich ebenfalls durch einen Fit bestimmen. Abbildung 5.10b) zeigt die berechnete Ladungsträgerverteilung. Aufgrund der Tatsache, dass im Experiment sehr hoch dotierte Partikel verwendet wurden, wird der Seebeck-Koeffizient in einem Partikel durch Gleichung 2.44 beschrieben. Für den Mischbereich wird das Zweibandmodell (Gleichung 2.48) genutzt. Abbildung 5.10c) zeigt den resultierenden messbaren Seebeck-Koeffizienten. Erneut wird das Signal mit der Sondengeometrie gefaltet, um einen Vergleich mit den gemessenen Daten zu ermöglichen.

Das Modell ist nicht in der Lage, die charakteristischen Überschwinger zu beschreiben. Jedoch ergibt der Fit mit Hilfe des vorgeschlagenen Modells eine Breite des Übergangsbereiches von zirka  $100 \mu\text{m}$ .

### 5.2.3. Vermischung metallisch leitender Partikel mit Kompensation

Im dritten Modell wird angenommen, dass die Ladungsträgerverteilung während des Sinterns eingestellt wird. Dies passiert dadurch, dass die Partikel aufschmelzen und wiedererstarren. Unterschiedliche benachbarte Partikel können bei gemeinsamen Wiedererstarren einen neuen Partikel bilden. Die Dotierkonzentration des neu entstandenen Partikel resultiert aus dem Durchmischen der ursprünglichen Donatoren und Akzeptoren. Bei der Durchmischung unterschiedlicher Ladungsträgerarten kommt es zur Kompensation, sodass die Dotierkonzentration des neuen Partikels





**Abbildung 5.11.:** a) Modell der Durchmischung unterschiedlicher Donatoren und Akzeptoren. Bei dem Sintervorgang bilden unterschiedlich dotierte Partikel ein neues Partikel. Die Art der Dotierung des neuen Partikel entspricht dem Überschuss aus der Differenz der Dotierung aller beteiligten Partikel.

b & c) Berechneter Seebeck-Koeffizient und Ladungsträgerverteilung aus dem zugrunde liegenden Modell. Der Seebeck-Koeffizient weist Überschwinger in der gemessenen Größenordnung auf. Die gemessene Übergangsbreite und die vorhergesagte stimmen in ihrer Größenordnung überein. Die Ladungsträgerverteilung zeigt, dass es einen Bereich gibt, in dem die Ladungsträgerkonzentration auf Null abfällt. Dies ist die Ursache für die Überschwinger im Seebeck-Koeffizienten.

durch den Überschuss der ursprünglichen Dotierstoffe definiert ist. Die verbleibende Ladungsträgerzahl pro Partikel ist die Differenz aus der Anzahl der Akzeptoren und Donatoren. Im Mischbereich, in dem die unterschiedlichen Partikel miteinander verschmelzen, entsteht ein neues Partikel aus  $N\%$  der n-Partikel und  $(100 - N)\%$  der p-Partikel (Abbildung 5.11a). Die daraus resultierende Ladungsträgerkonzentration

ist durch Gleichung 5.11 gegeben.

$$c_{comp}^{res}(x) = c_p^{res}(x) - c_n^{res}(x) \quad (5.11)$$

Die entsprechende Ladungsträgerkonzentration der einzelnen, unterschiedlich versinterten Gebiete, ist durch Gleichung 5.10 gegeben. Durch die Kompensation der Dopanden während des Sinterns, dominiert ein Dotierstoff das neu gebildete Partikel. Die Ladungsträgerkonzentration und der zugehörige Seebeck-Koeffizient sind in Abbildung 5.11b,c) dargestellt. Wie bei den vorherigen Modellen, soll auch hier der Vergleich zu den gemessenen Daten gezogen werden. Deswegen wird ebenfalls eine Faltung des Seebeck-Koeffizienten mit der Messspitze vorgenommen. Außerhalb des Übergangsbereichs wird keine Ladungsträgeränderung in den neu gebildeten Partikeln angenommen.

Der Unterschied zwischen diesem Modell und dem vorhergegangenen ist die Trennung zwischen einem p-dotierten und einem n-dotierten Bereich. Nach dem Sintern dominiert entweder die Ladungsträgerart Elektron oder Loch, es gibt also keine Koexistenz. Mit Hilfe der Gleichung 2.44 lässt sich am Rand der Messung des Seebeck-Koeffizienten die Ladungsträgerkonzentration der unterschiedlich dotierten Bereiche als Startwert berechnen. In Abbildung 5.11c) ist der gemessene Seebeck-Koeffizient und das zugehörige Signal der Messsonde ( $50 \mu\text{m}$ ) dargestellt.

Das Modell zeigt sowohl die charakteristischen Überschwinger, als auch eine Breite des Überganges von zirka  $100 \mu\text{m}$ .

Damit steht dieses Modell auch im Einklang mit dem momentanen wissenschaftlichen Erkenntnisstand, der für das Stromsintern gilt. Es wird berichtet [Schwesig et al., 2011], dass durch lokale Strompfade Temperaturüberhöhungen möglich sind. Solche Temperaturüberhöhungen führen zu einem Aufschmelzen der Partikel, was für die Durchmischung der Ladungsträger notwendig ist.

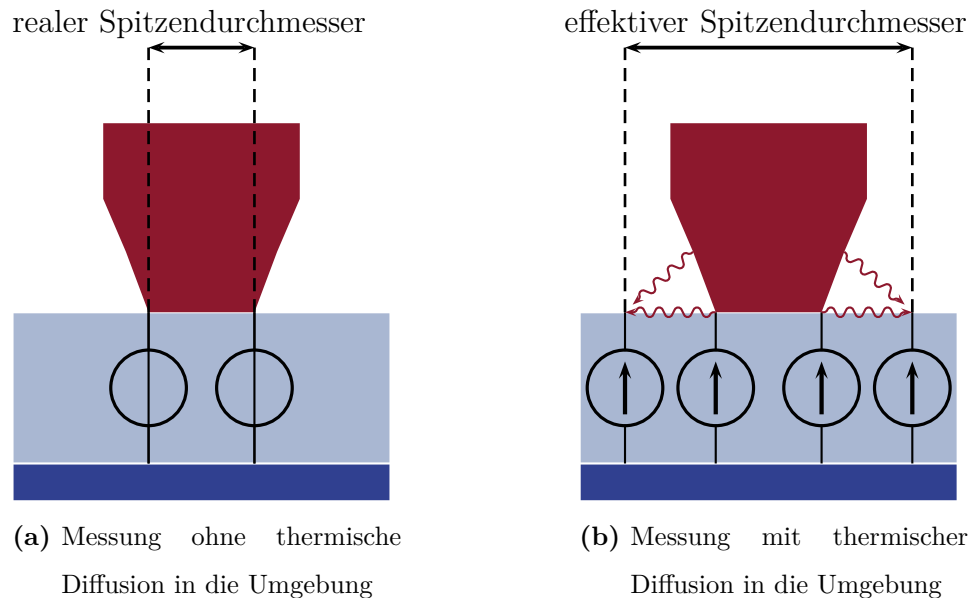
#### 5.2.4. Zusammenfassung der Modelle und ihrer möglichen Erkenntnisse

Um die gemessenen Daten des Seebeck-Koeffizienten zu verstehen, soll an dieser Stelle der Vergleich zwischen den Modellen gezogen werden. Die wichtigsten Vergleichspunkte sind die Breite des Übergangsbereiches und das Auftreten der Überschwinger. Diese vergleichbaren Daten sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst. Die meisten Gemeinsamkeiten zwischen der Messung und dem jeweiligen Modell zeigt die Idee der Durchmischung der Partikel einschließlich der Kompensation der Dopanden. Sowohl die Übergangsbreite als auch die Höhe der Überschwinger sind weitgehend korrekt wiedergegeben.

Für die Faltung des Messsignals mit der Messspitze wurde ein Spitze mit  $50\text{ }\mu\text{m}$  Durchmesser angenommen. Der tatsächliche Spitzendurchmesser im Experiment ist jedoch nur  $9\text{ }\mu\text{m}$ . Die Modellierungen haben jedoch gezeigt, dass sich die  $50\text{ }\mu\text{m}$  besser eignen. Dafür gibt es folgende Gründe:

**Tabelle 5.4.:** Ergebnisse der Messung und der Modellierung verschiedener Morphologien zur Beschreibung eines gesinterten p-n Überganges. Es zeigt sich, dass sich das Kompensationsmodell am Besten zur Beschreibung für die zugrunde liegende Messung eignet. Das Schottky Modell kann aufgrund der ortsabhängigen Ladungsträgerkonzentration Überschwinger vorweisen. Jedoch sorgt die sehr kleine Raumladungszone für Überschwinger mit der Länge von wenigen Nanometern. Mit einer Messspitze von  $3\text{ }\mu\text{m}$  ist es nicht möglich die entsprechende Struktur aufzulösen.

	Übergangsbreite	Peakhöhe
Messung	$100\text{ }\mu\text{m}$	$120\text{ }\mu\text{V/K}$
Schottky Modell	$\approx 10\text{ nm}$	$330\text{ }\mu\text{V/K}$
Kompensationsmodell	$\approx 100\text{ }\mu\text{m}$	$100\text{ }\mu\text{V/K}$
Mischmodell	$\approx 100\text{ }\mu\text{m}$	$0\text{ }\mu\text{V/K}$



**Abbildung 5.12.:** Bei der Auswertung des Seebeckscans wurden zwei Messspitzen angenommen. a) Zeigt die Messung einer Spitze bei der nur die Thermospannungsquellen direkt unter der Spitze thermisch aktiviert werden. b) Wärmediffusion sorgt für eine Aktivierung weiterer Spannungsquellen neben der Spitze. Ein effektiver Sondendurchmesser muss angenommen werden.

- Die Messung erfolgt in drei Dimensionen, wodurch auch die Faltung 3-dimensional hätte erfolgen müssen. Die Modellierung erfolgte jedoch 2-dimensional. Um zu einem vergleichbaren Ergebnis zu kommen, muss die modellierte Messspitze größer ausfallen.
- Die Messspitze erwärmt bei der Messung nicht nur das Material direkt unter der Probe, sondern auch umliegendes Material. Die thermische Anregung des Materials läuft in einer Halbkugelsymmetrie. Siehe hierfür Abbildung 5.12.

Trotz der Ungenauigkeiten bei der Modellierung der Messspitze, ist der Vergleich zwischen den Modellen zulässig. Der breite Übergangsbereich bei der Messung von

einer Ladungsträgerart auf die andere wird auf das Durchmischen der Partikel zurückgeführt. Diese Durchmischung erfolgt wahrscheinlich während des Befüllens des Schmelztiegels.

Die Überschwinger in der Messung sind der Tatsache geschuldet, dass es in dem Durchmischungsbereich zu einer Verarmung von Ladungsträgern kommt. Diese Verarmung lässt sich durch das Bilden neuer Siliziumpartikel erklären. Die Dotierstoffe der Ausgangspartikel vermischen sich in dem neuen Partikel. Unterschiedliche Dopanden kompensieren einander, sodass der Dotierstoffüberschuss des neuen Partikels die elektrischen Eigenschaften festlegt [Becker et al., 2012b].

## 5.3. Mikrostrukturanalyse

### 5.3.1. Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Abbildung 5.13a,b) zeigt zwei energiedispersive Röntgenspektroskopiemessungen (EDX) für die Phosphorverteilung der p-n Übergänge. Die gezeigte Messung wurde nur an einer Stelle aufgenommen, steht jedoch repräsentativ für die gesamte Probe. Diese Behauptung wird durch einen Vergleich von EDX-Messungen an verschiedenen Stellen einer Probe, sichergestellt (siehe Anhang Abbildung F1).

Die vermessenen Proben (Abbildung 5.13a, b) unterscheiden sich hinsichtlich der Schichtreihenfolge beim Sintern (vergl. hierfür: Abbildung 5.5 S. 88). Die Messung zeigt, dass es für beide Proben drei Bereiche gibt, die sich eindeutig zuordnen lassen. Es zeigen sich zwei Bereiche mit konstantem EDX-Signal für Phosphor, wobei unterschiedliche Intensitäten ausgeprägt sind. Zwischen den konstanten Bereichen gibt es einen Übergang zwischen den beiden Niveaus. Dieser Übergang zeigt ein Verhalten welches einer Gaußschen Fehlerfunktion gleicht. Damit ist der gesamte Verlauf der

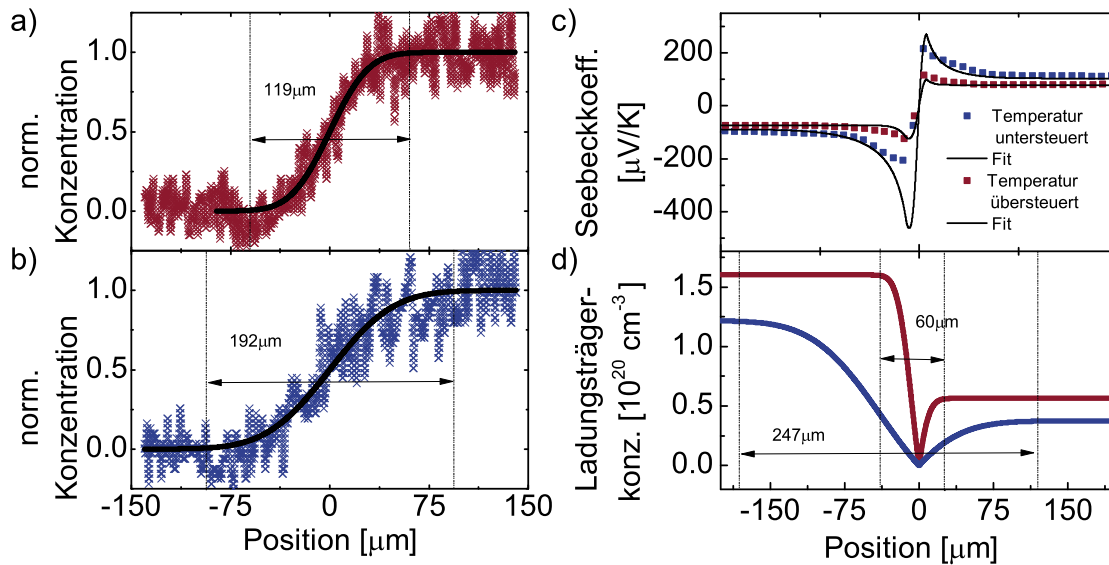
EDX Messung prinzipiell der gleiche wie der, der zuvor bei der Modellierung der Ladungsträgerverteilung beschrieben wurde.

Die zwei Proben unterscheiden sich hinsichtlich der Breite des Übergangsbereiches (vergl. Abbildung 5.13a und 5.13b). Die Übergangsbreite wird durch einen Fit mit der zuvor verwendeten Superposition der Gaußschen Fehlerfunktionen (Gleichung 5.10 S. 98) ermittelt. Die Ergebnisse der Anpassung sind in Tabelle 5.5 dargestellt. EDX-Messungen einer weiteren Probe sind dem Anhang auf Seite G 2 beigelegt. Diesen zeigen das gleiche Verhalten, wobei die Übergangsbreiten geringfügig größer ausfallen.

Mit Hilfe des Seebeckscans (Abbildung 5.13c) lässt sich durch Kurvenanpassung nach dem Modell der Durchmischung von Ladungsträgern mit Kompensation die zugehörige Ladungsträgerkonzentration (Abbildung 5.13d) ermitteln. Der Seebeckscan wurde an dem gleichen Sinterkörper durchgeführt wie die EDX-Messung. Die durch den jeweiligen EDX-Scan ermittelten Übergangsbreiten unterscheiden sich zirka um einen Faktor zwei. Dies erklärt sich einerseits dadurch, dass die Übergangsbreiten einem statistischen Fehler unterlegen sein. Das Befüllen des Tiegels ist sehr stark fehlerbehaftet, weil der Vorgang nicht maschinell kontrolliert abläuft. Dadurch kann es zu einer ungewollten Durchmischung der Partikel gekommen sein, weswegen

**Tabelle 5.5.:** Übergangsbreite des Phosphorsignals am gesinterten p-n Übergang. Die ermittelten Werte ähneln denen, die durch den Seebeckscan bestimmt werden konnten.

	Übergangsbreite	
	EDX für Phosphor	Seebeckscan
Temperatur untersteuert	120 $\mu\text{m}$	60 $\mu\text{m}$
Temperatur übersteuert	190 $\mu\text{m}$	250 $\mu\text{m}$

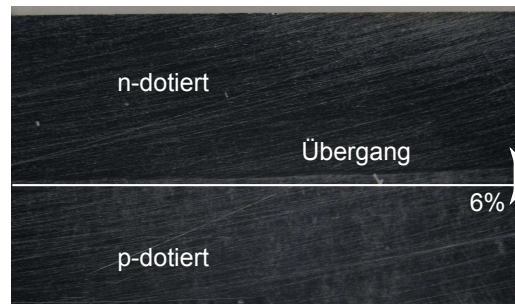


**Abbildung 5.13.:** Charakterisierung des p-n Übergangs zweier Proben mit entgegengesetzter Sinterrichtung. a) & b) Energiedispersive Röntgenspektroskopie für Phosphor. Die Übergangsbreite der Probe, bei der der p-n Übergang während des Sinterns geheizt wurde, fällt geringer aus. c) Zugehörige orts aufgelöste Messung des Seebeck-Koeffizienten. d) Aus dem Seebeckscan berechnete Ladungsträgerverteilung nach dem Modell der Durchmischung der Partikel mit Kompensation der Dopanden. Seebeckscan und EDX-Messung wurden an den gleichen Sinterkörpern durchgeführt.

sich die Übergangsbreiten relativ stark unterscheiden.

Weiterhin ist davon auszugehen, dass sich durch den Peltier-Effekt an der Pulver-Pulver Grenzfläche die Temperatur zwischen den beiden Proben massiv unterscheidet. Dieses Verhalten wurde im Abschnitt 5.1.2 (S. 87) detailliert erläutert. Dadurch sind die Sinterprozesse zwischen den beiden Proben verschieden, was ebenfalls einen Einfluss auf die Übergangsbreite hat.

Für einen besseren Vergleich sind in Tabelle 5.5 die Daten der Übergangsbreite aus der EDX Messung und des Seebeckscans gegenübergestellt. Dieser Vergleich kann nur dann sinnvoll sein, wenn man sich der Bedeutung der Signal im Klaren ist. Eine EDX Messung detektiert Atome und damit auch eine atomare Verteilung des



**Abbildung 5.14.:** Lichtmikroskopische Aufnahme des p-n Überganges. Die Übergangslinie variiert um etwa 6 % der Probenbreite.

Phosphors, während die orts aufgelöste Messung des Seebeck-Koeffizienten sensitiv auf die Ladungsträgerdichte reagiert.

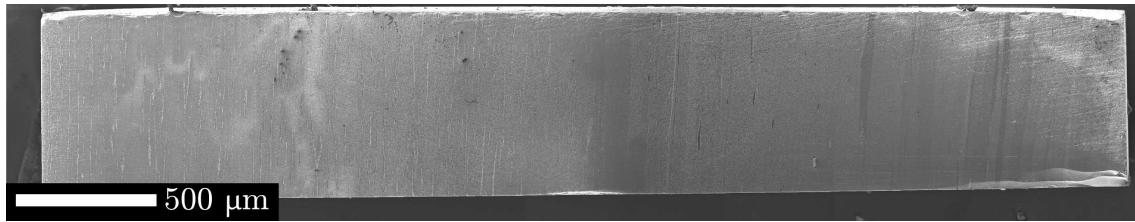
Ein Unterschied in den Übergangsbreiten lässt sich dadurch erklären, dass zwei unterschiedliche physikalische Eigenschaften gemessen wurden, eine atomare Dotierstoffkonzentration und ein durch Kompensation definiertes Ladungsträgersystem. Weiterhin unterliegen beide Messverfahren ihren eigenen systematischen Fehlern. Die Anpassung der Messungen führt zu einem zusätzlichen statistischen Fehler, wodurch die unterschiedlichen Resultate zustande kommen. Trotz der unterschiedlichen Messmethoden, liegen die gewonnenen Ergebnisse in der gleichen Größenordnung. Daher wird die Übergangsbreite des p-n Überganges mit etwa 100 bis 200  $\mu\text{m}$  abgeschätzt. In einem vergleichbaren Experiment an einem  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.75}$  -  $(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0.05}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.95}$  p-n Übergang wird eine Übergangsbreite von 50  $\mu\text{m}$  gemessen [Yang et al., 2001].

### 5.3.2. Strukturanalyse

#### Lichtmikroskop

In Abbildung 5.14 ist ein Foto des p-n Überganges mit Hilfe eines Lichtmikroskops aufgenommen. Durch einen hell-dunkel Kontrast lassen sich die unterschiedlich do-





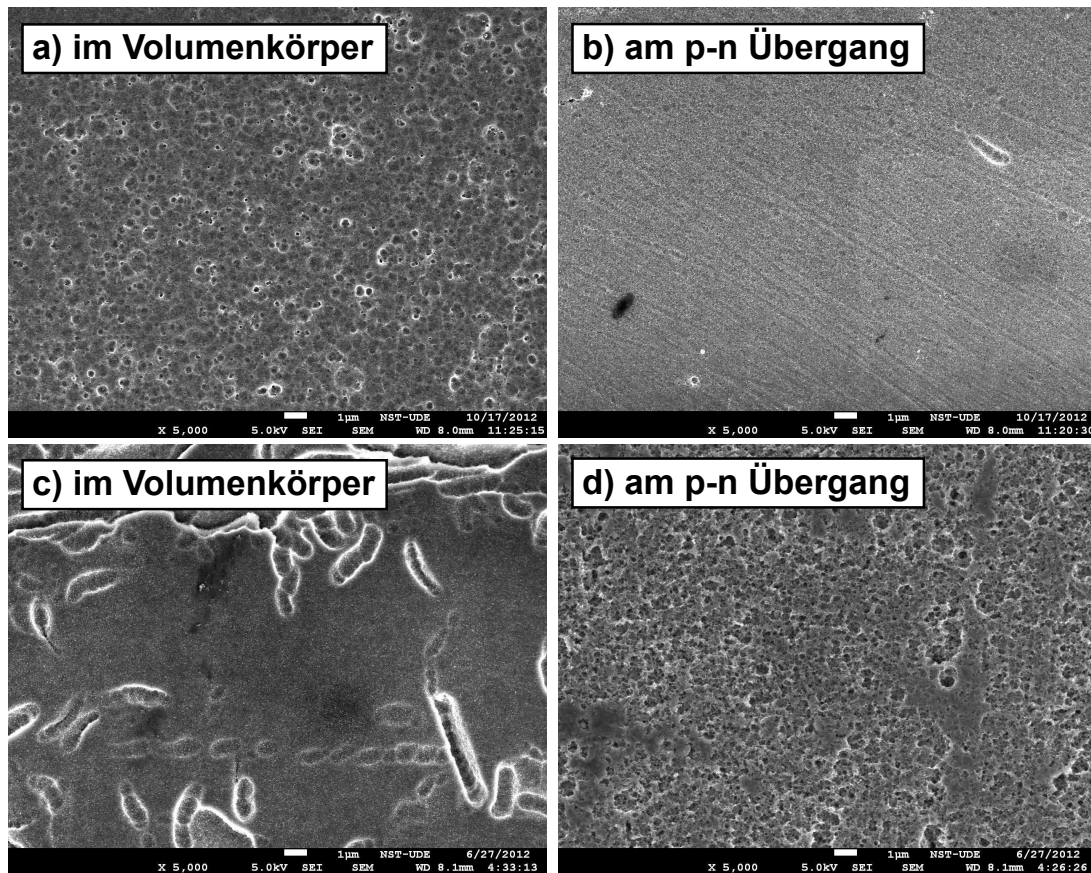
**Abbildung 5.15.:** Zusammengesetztes REM-Bild des p-n Überganges. Die unterschiedlich dotierten Seiten und der Übergangsbereich lassen sich sehr gut durch Unterschiede im Kontrast erkennen. Die Breite des Übergangs kann auf etwa 100 bis 200  $\mu\text{m}$  abgeschätzt werden. Aufnahmeparameter sind: 5 kV, Sekundärelektrondendetektor, Vergrößerung 1000

tierten Bereiche gut erkennen. Des Weiteren kann mit Hilfe der lichtmikroskopischen Aufnahme die Lage des p-n Übergangs in der Probe beurteilt werden. Die weiße Linie ist für einen besseren Vergleich eingefügt. Die Linie verläuft parallel zur Probenoberfläche. Es zeigt sich, dass der Übergang abseits der weißen Linie verläuft (siehe rechter Rand). Dieses Verhalten ist zu erwarten, weil sich die erste Pulverschüttung nicht perfekt parallel und gerade ausrichten wird.

Durch Vermessung der Pixel im vorliegenden Bildausschnitt transversal zum p-n Übergang wird festgestellt, dass der Verlauf des Übergangsbereiches um etwa 6 % im Vergleich zur Dicke der Probe variiert. Bei einer Probendicke von etwa 3 mm entsprechen die 6 % Variation einer Verschiebung des Übergangsbereiches von 200  $\mu\text{m}$ .

### Elektronenmikroskop

Eine Analyse der Gefügestruktur auf mikroskopischer Ebene ist in Abbildung 5.15 und 5.16 in höherer Vergrößerung dargestellt. Vergleichbar mit den zuvor gezeigten Analysen des Seebeckscans und der EDX Messung, lassen sich auch in Abbildung 5.15 drei Bereiche identifizieren. Die Bereiche mit unterschiedlicher Hell-Dunkel-Kontraste sind dem p-dotierten und dem n-dotierten Bereich zuzuordnen. Zwischen diesen Bereichen lässt sich ein noch dunklerer Bereich finden, der zudem über sehr



**Abbildung 5.16.:** Unterschiede in der Mikrostruktur bei gesinterten p-n Übergängen. a) und b) entsprechen den Proben bei denen der p-n Übergang aufgrund des Peltier-Effektes eine höhere Temperatur aufweist, als der Rest der Probe (vergl. Abb. 5.5a). c) und d) entsprechen der entgegengesetzten Stromrichtung, sodass der Peltier-Effekt den p-n Übergang kühlt (vergl. Abb. 5.5b). a) Die Proben zeigen deutliche Porenstrukturen und scheinen vergleichsweise schlecht versintert zu sein. b) Die Probe zeigt sehr wenig Poren. Der Versinterungsgrad wird als vergleichsweise gut eingestuft. c) Die groben Strukturen am oberen und unteren Rand des Bildes gehen auf Ätzschritte während der Präparation zurück. Im Zentrum des Bildes zeigt sich ein vergleichsweise hoher Verdichtungsgrad der Struktur. d) Nahe des Übergangs gibt es eine Vielzahl von Poren im Gefüge. Der Unterschied zwischen a) und b) bzw. c) und d) ist auf die entgegengesetzte Temperaturverteilung durch den Peltier-Effekt beim Sintern zurückzuführen.

wenig Poren zu verfügen scheint. Dies ist der Bereich des p-n Überganges. Die Breite des Überganges wird auch hier mit zirka 100 bis 200  $\mu\text{m}$  abgeschätzt. Dieser Wert ist

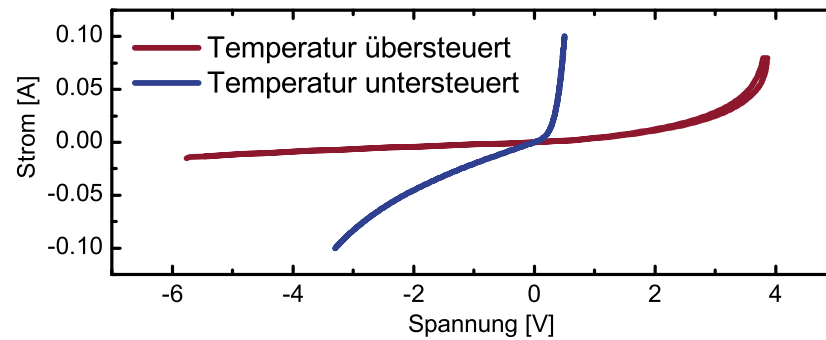
damit in der gleichen Größenordnung wie durch andere Methoden ermittelte Übergangsbreiten.

Betrachtet man die Bereiche im Volumenkörper am Übergang und weit vom Übergang entfernt (Abbildung 5.16a, b, c& d), zeigt sich, dass erhebliche Unterschiede im mikrostrukturellen Gefüge vorhanden sind. Die Unterschiede liegen hauptsächlich in der Porengröße und dem daraus resultierenden Verdichtungsgrad. Es lassen sich Bereiche mit einer höheren Porendichte und niedriger Porendichte finden. Die Verteilung dieser Bereiche ist nicht statistisch. Zudem scheint ein Zusammenhang zwischen der Stromrichtung / Pulverschüttung und dem Verdichtungsgrad zu bestehen. Abbildung 5.16a, b) zeigt die Mikrostruktur die zur Sinterrichtung und dem Temperaturprofil von Abbildung 5.5a) passt. Es zeigt sich, dass die Porosität im Volumenkörper, weit vom p-n Übergang entfernt, deutlich schlechter ist, d.h schlechtere Verdichtung, als nahe am p-n Übergang. Umgekehrt verhält es sich mit der Probe aus Abbildung 5.16c, d), die zur Sinterrichtung Abbildung 5.5b) passt. Die Bereiche mit hoher Porosität findet man eher am p-n Übergang als im Rest des Volumenkörpers. Die groben Strukturen am oberen und unteren Rand von Abbildung 5.16c) gehen auf den Ätzschrift für die Präparation der Probe zurück.

Die Mikrostrukturanalyse bestätigt damit die Vermutungen, dass der Peltier-Effekt während des stromaktivierten Sinterns einen starken Einfluss auf den Sinterprozess, und damit auf die Verdichtung und die Gefügestruktur hat.

## 5.4. Strom-Spannungs Charakterisierung der p-n Übergänge

Für die Analyse der elektrischen Eigenschaften der p-n Übergänge wird das Keithly 4200-SCS (Parameteranalysator) verwendet. Dafür werden jeweils zwei Proben ver-

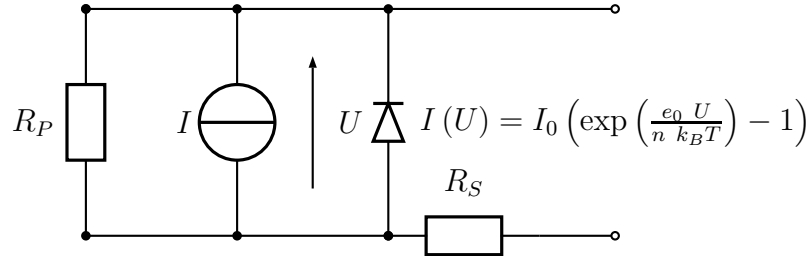


**Abbildung 5.17.:** Diodenkennlinien der gesinterten p-n Übergänge mit unterschiedlicher Schichtreihenfolge. Die Kennlinien unterscheiden sich deutlich in den Sperr- und Durchlassbereichen.

wendet, die in unterschiedlicher Schichtreihenfolge gesintert wurden. Die Ergebnisse der Strom-Spannungsmessung sind in Abbildung 5.17 dargestellt. Für die Zuordnung der zwei Kennlinien sollte Abbildung 5.5 (S. 88) hinzugezogen werden. Die Messung zeigt, dass sich die elektrischen Eigenschaften der zwei Proben unterscheiden.

Beide Messungen weisen zwei Bereiche auf, die für Diodenkennlinien typisch sind. In dem Bereich mit negativ angelegter Spannung (Sperrrichtung) zeigen beide Proben kein deutliches Sperrverhalten. Jedoch unterscheiden sich die Größen der elektrischen Ströme in Sperrrichtung. Dieses Verhalten wurde schon zuvor in einem ähnlichen Experiment gezeigt [Kumpeerapun, 2007].

Eine detaillierte Analyse der Messdaten soll Auskunft über den Parallelwiderstand, den Serienwiderstand und den Idealitätsfaktor der untersuchten Dioden geben. Als Modell soll das für Solarzellen typische Ersatzschaltbild [Meseth et al., 2012] übernommen werden. Dieses besteht aus einem Serienwiderstand  $R_S$ , einem Parallelwiderstand  $R_P$ , einer Diode und einer Stromquelle  $I$  (siehe Abbildung 5.18). Bei der Strom-Spannungs-Analyse im thermodynamischen Gleichgewicht liefert die Stromquelle jedoch keinen Beitrag  $I = 0$ . Es ist davon auszugehen, dass es sich bei



**Abbildung 5.18.:** Ersatzschaltbild des gesinterten p-n Überganges. Das Ersatzschaltbild orientiert sich an dem von Solarzellen und ist durch einen Parallel-, einen Serienwiderstand, eine Stromquelle und eine Diode gekennzeichnet.

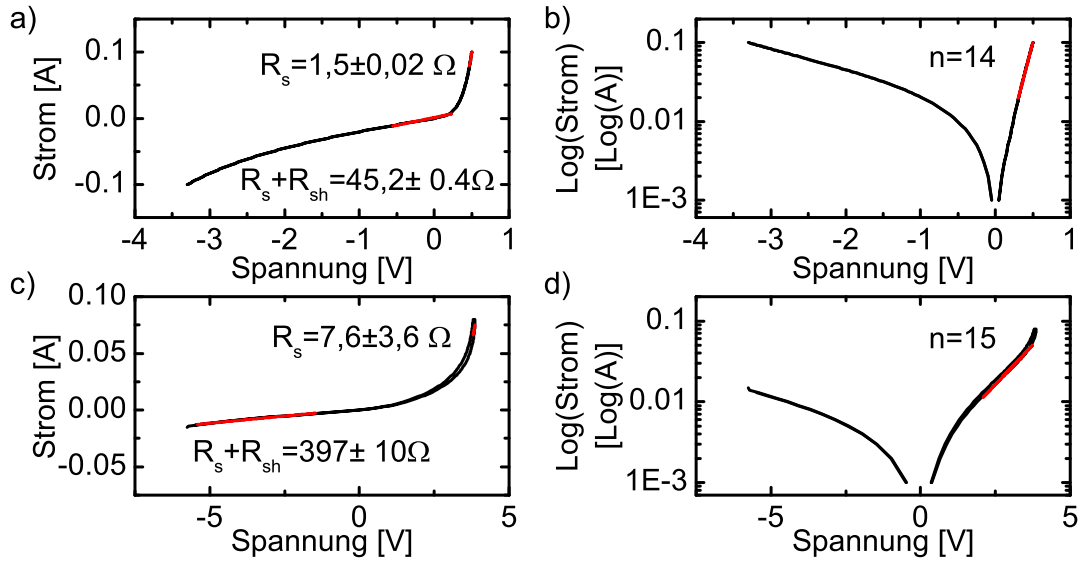
der Diode um eine nichtideale Diode handelt, sodass die Shockley-Gleichung [Sze, 1981, S. 87] mit dem Idealitätsfaktor  $n$  erweitert wird.

$$I(U) = I_0 \left( e^{\frac{e_0 U}{n k_B T}} - 1 \right) \quad (5.12)$$

Die Shockley-Gleichung (Gleichung 5.12) beschreibt die Abhängigkeit des elektrischen Stromes  $I$  der nichtidealen Diode von der angelegten Spannung  $U$ . Dabei sind  $e_0$  die Elementarladung und  $T$  die Temperatur. Der Serienwiderstand kann im Grenzfall  $U \gg 0$  ermittelt werden. Die Diode öffnet vollständig und hat damit einen sehr kleinen Innenwiderstand. Da die Diode und der Parallelwiderstand einen Stromteiler darstellen, fließt nahezu der gesamte elektrische Strom vollständig über die Diode. Der Anstieg der U-I Kennlinie für  $U \gg 0$  entspricht also dem des reziproken Widerstand.

Im Fall  $U \ll 0$  schließt die Diode vollständig. Damit entspricht der Widerstand des komplexen Netzwerkes dem der Reihenschaltung des Parallelwiderstandes und des Serienwiderstandes. Die Widerstandsauswertung der Kennlinien sind in Abbildung 5.19 a& c) gezeigt.

Der Idealitätsfaktor kann durch das Auftragen von  $\text{Log}(I) - U$  ermittelt werden



**Abbildung 5.19.:** Auswertung der U-I Kennlinien. Aus der lineare Achsenauftragung (a und c) lassen sich jeweils der Serienwiderstand und der Parallelwiderstand extrahieren. Aus der Logarithmischen Auftragung (b und d) lässt sich der Idealitätsfaktor bestimmen.

(siehe hierfür Abbildung 5.19 b& d)). Im öffnenden Bereich der Diode entspricht der Anstieg  $m$  des linearen Bereiches dem folgenden Ausdruck (vergl. Gleichung 5.12):

$$m = \frac{e_0}{n k_B T} \quad (5.13)$$

Es zeigt sich, dass sich die Dioden insbesondere in der Größe des Parallelwiderstands und des Reihenwiderstands unterscheiden. Eine ideale Diode sollte einen unendlichen Parallelwiderstand besitzen (1N4004 - Diode:  $R_P = 7,1 \text{ G}\Omega$ ). Mit einem Parallelwiderstand von  $41 \text{ }\Omega$  und  $490 \text{ }\Omega$  sind die gesinterten Dioden weit vom Verhalten einer idealen Diode entfernt. Die Dioden unterscheiden sich ebenfalls im Wert des Reihenwiderstands  $1,4 \text{ }\Omega$  und  $7,6 \text{ }\Omega$  (1N4004 - Diode:  $R_S = 0,8 \text{ }\Omega$ ).

Im Wert des Idealitätsfaktors  $n$  ähneln sich die Dioden sehr stark. Jedoch zeigen die Dioden bei weitem kein ideales Verhalten ( $n = 1 \dots 2$ ).

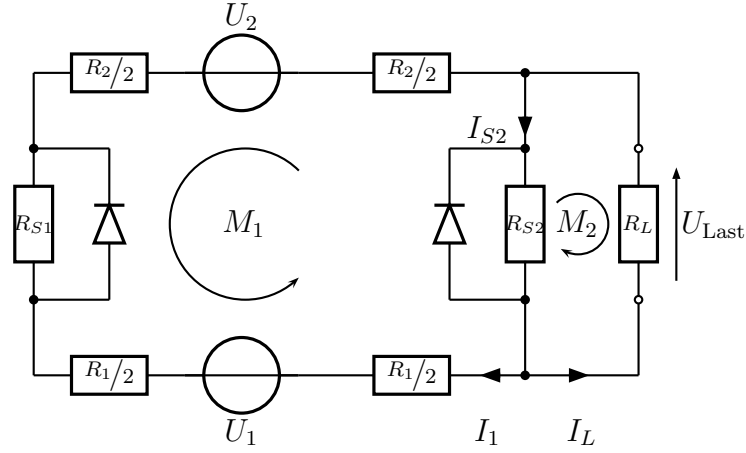
## 5.5. Ersatzschaltbilder des thermoelektrischen Generators mit p-n Übergang

In den folgenden Untersuchungen werden Proben in Hinsicht auf ihre thermoelektrischen Eigenschaften untersucht, deren Versinterungsprozess in Abschnitt 4.2.2 (S. 49) erklärt wurden. Damit die später folgenden Messungen verstanden werden können, soll zuvor eine Analyse möglicher Ersatzschaltbilder vorgenommen werden. Dabei wird zuerst auf den Einfluss der Stromquelle, durch thermische Generierung von Ladungsträgern, verzichtet. In einem weiteren Modell wird dieser mit in Betracht gezogen. Die Ersatzschaltbilder orientieren sich an Abbildung 3.2b) (S. 36) sind jedoch sehr stark vereinfacht.

### 5.5.1. Ersatzschaltbild ohne Berücksichtigung eines thermisch generierten Stroms im p-n Übergang

In Abbildung 5.20 ist ein Ersatzschaltbild gezeigt, welches die Funktion des p-n Übergangs als thermoelektrischen Generator darstellt. Vorerst soll die Generation eines elektrischen Stromes unberücksichtigt bleiben. Für die Beschreibung des Generators werden folgende Größen eingeführt:  $U_1$  und  $U_2$  beschreiben die Spannungsquellen, welche aus dem Seebeck-Effekt resultieren. Die Parallelwiderstände, welche parallel zum p-n Übergang verlaufen, werden durch  $R_{S1}$  und  $R_{S2}$  berücksichtigt. Innenwiderstände des Materials, welches die Thermospannungen bereitstellen, werden durch  $R_1$  und  $R_2$  beschrieben. Von besonderem Interesse ist die Berechnung der Spannung über einer beliebigen Last und der Spannung über dem Parallelwiderstand  $R_{S1}$ , weil beide später gemessen werden.

Vorhergehende Messungen haben gezeigt, dass die Parallelwiderstände sehr klein sind. Zusätzlich ist davon auszugehen, dass die Thermospannungen sehr klein sind,



**Abbildung 5.20.:** Ersatzschaltbild des thermoelektrischen Generators unter Vernachlässigung eines thermisch generierten Stromes. Die Thermospannungen werden durch  $U_1$  und  $U_2$  symbolisiert, die Materialwiderstände durch  $R_1$  und  $R_2$  und die Parallelwiderstände mit  $R_{S1}$  und  $R_{S2}$ . Es wird angenommen, dass die Parallelwiderstände so klein sind, dass die Diode kurz geschlossen wird.

sodass die Diode linear zu behandeln ist. Deswegen wird der nichtlineare Charakter der Diode ignoriert und davon ausgegangen, dass der Parallelwiderstand die Diode kurz schließt. Eine Netzwerkanalyse soll helfen, den thermoelektrischen Generator mit p-n Übergang zu verstehen.

$$U_1 + U_2 - I_1 (R_1 + R_2 + R_{S1}) + I_{S2} R_{S2} = 0 \quad \text{Masche 1} \quad (5.14a)$$

$$R_L I_L + R_{S2} I_{S2} = 0 \quad \text{Masche 2} \quad (5.14b)$$

$$I_{S2} - I_L - I_1 = 0 \quad \text{Knoten} \quad (5.14c)$$

Die Lösung dieses Gleichungssystems liefert die Ströme  $I_L$ ,  $I_1$  und  $I_{S2}$ .

$$I_L = \frac{R_{S2} (U_1 + U_2)}{R_L (R_{S1} + R_{S2}) + R_{S1} R_{S2} + (R_1 + R_2) (R_L + R_{S2})} \quad (5.15a)$$

$$I_{S2} = \frac{R_L (U_1 + U_2)}{R_L (R_{S1} + R_{S2}) + R_{S1} R_{S2} + (R_1 + R_2) (R_L + R_{S2})} \quad (5.15b)$$

$$I_1 = \frac{(R_L + R_{S2}) (U_1 + U_2)}{R_L (R_{S1} + R_{S2}) + R_{S1} R_{S2} + (R_1 + R_2) (R_L + R_{S2})} \quad (5.15c)$$



Unter Zuhilfenahme des Ohmschen Gesetzes und den jeweiligen Widerständen führen die Ströme auf die entsprechenden Spannungen.

Um die Richtigkeit der erhaltenen Gleichungen zu prüfen, werden bekannte Grenzfälle mit den entsprechenden Vorhersagen zu vergleichen.

Ein herkömmlicher thermoelektrischer Generator ist ein Paar aus p- und n-dotiertem Material, welches mit einer Metallbrücke in Form eines U angeordnet ist. Für eine solche Form ist der Parallelwiderstand  $R_{S1} = 0$  und  $R_{S2} = \infty$ . In der folgende Betrachtung des Grenzwertes von Gleichung 5.15a, sollte die offene Klemmspannung der Summe der einzelnen Thermospannungen entsprechen. Alternativ sollte der Strom über einem Lastwiderstand dem Verhältnis aus der Summe der Spannungen und der Summe von Innenwiderstand und Lastwiderstand entsprechen.

$$\lim_{\substack{R_{S1} \rightarrow 0 \\ R_{S2} \rightarrow \infty}} I_L = \frac{U_1 + U_2}{R_1 + R_2 + R_L} \quad (5.16)$$

Es zeigt sich auch, dass der Kurzschlussstrom ( $R_L \rightarrow 0$ ) ausschließlich von der Summe der zwei Spannungsquellen und dem Innenwiderstand des Generators abhängt. Mit dem erhaltenen Grenzwert kann das hier dargestellte Netzwerk zur Beschreibung eines herkömmlichen TEG Paares genutzt werden. An dieser Stelle soll für einen späteren Vergleich die maximale Leistung bei optimiertem Innenwiderstand ermittelt werden. Für die Bestimmung des Widerstandes für den maximalen Leistungstransfer wird die allgemeine Leistung des TEG bestimmt und durch das Finden eines Extrempunktes in Abhängigkeit vom Lastwiderstand das optimale Widerstandsverhältnis gebildet.

$$P = \frac{U^2}{R_L} \quad (5.17)$$

$$0 = \frac{\partial}{\partial R_L} P \quad (5.18)$$

$$R_L^{\text{opt}} = R_1 + R_2 \quad (5.19)$$

Die maximale Leistung lässt sich bei einem Lastwiderstand von  $R_L = R_1 + R_2$  übertragen. Dieser Widerstand entspricht, wie zu erwarten, dem Innenwiderstand des konventionellen thermoelektrischen Generators.

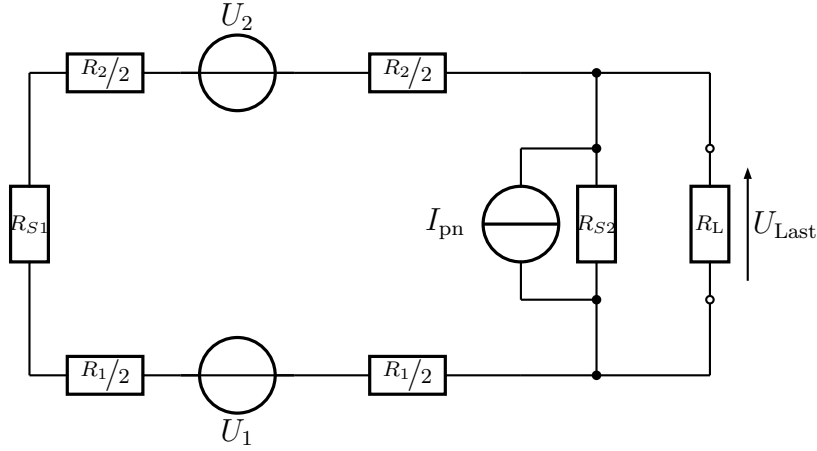
### 5.5.2. Ersatzschaltbild unter Berücksichtigung eines thermisch generierten Stroms am p-n Übergangs

Den konzeptionellen Vorteil der p-n Struktur im Vergleich zum konventionellen Generator stellt die Generation eines elektrischen Stromes durch den p-n Übergang dar. Dem generierten Strom soll in diesem Modell Rechnung getragen werden, indem berücksichtigt wird, dass die p-n Übergangsfläche ähnlich einer Solarzelle einen Strom bereitstellen kann. Eine Stromquelle, die sich parallel zum Parallelwiderstand  $R_{S2}$  befindet, soll diesen Einfluss beschreiben. Wie im vorherigen Modell wird der Einfluss der Diode vernachlässigt, weil davon ausgegangen wird, dass die Parallelwiderstände die Diode nahezu kurzschließen. Das Ersatzschaltbild ist in Abbildung 5.21 dargestellt. Mit Hilfe des Äquivalenzschaltbildes nach Thévenin und Norton lässt sich die Stromquelle  $I_{pn}$  mit dem parallelen Widerstand  $R_{S2}$  in eine Spannungsquelle  $U_{pn} = R_{S2}I_{pn}$  und demselben Reihenwiderstand  $R_{S2}$  transformieren. Das so erhaltene Ersatzschaltbild ist in Abbildung 5.22 dargestellt. Durch das Erstellen der folgenden drei unabhängigen Gleichungen lässt sich das Netzwerk analysieren und mit dem zuvor dargestellten Netzwerk des konventionellen TEG vergleichen.

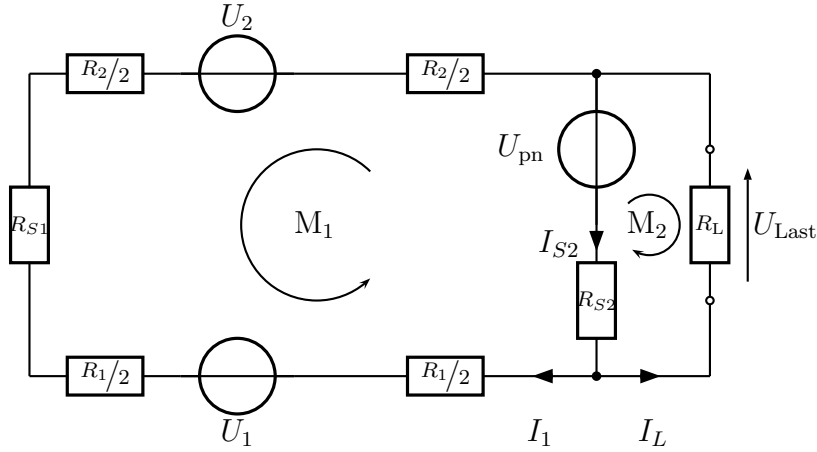
$$U_1 + U_2 - U_{pn} - I_1 (R_1 + R_2 + R_{S1}) - I_{S2}R_{S2} = 0 \quad \text{Masche 1} \quad (5.20a)$$

$$R_L I_L + R_{S2} I_{S2} + U_{pn} = 0 \quad \text{Masche 2} \quad (5.20b)$$

$$I_{S2} - I_L - I_1 = 0 \quad \text{Knoten} \quad (5.20c)$$



**Abbildung 5.21.:** Ersatzschaltbild des thermoelektrischen Generators mit p-n Übergang einschließlich eines thermisch generierten Stromes. Der p-n Übergang arbeitet als Stromquelle.



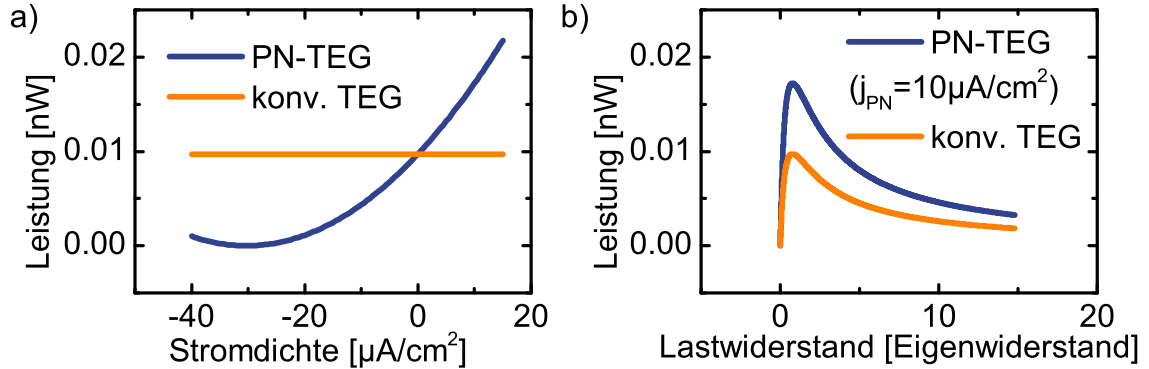
**Abbildung 5.22.:** Die Stromquelle des p-n Überganges wird mit Hilfe des Thévenin-Norton Äquivalents in eine Spannungsquelle transformiert.

Damit lassen sich die Ströme an der Last  $I_L$ , über den Parallelwiderstand  $I_{S2}$  und im Generator  $I_1$  quantifizieren.

$$I_L = \frac{(R_1 + R_2 + R_{S1}) U_{pn} - R_{S2} (U_1 + U_2)}{R_L (R_{S1} + R_{S2}) + R_{S1} R_{S2} + (R_1 + R_2) (R_L + R_{S2})} \quad (5.21a)$$

$$I_{S2} = \frac{(R_1 + R_2 + R_{S1}) U_{pn} + R_L (U_1 + U_2 + U_{pn})}{R_L (R_{S1} + R_{S2}) + R_{S1} R_{S2} + (R_1 + R_2) (R_L + R_{S2})} \quad (5.21b)$$

$$I_1 = \frac{R_{S2} (U_1 + U_2) + R_L (U_1 + U_2 + U_{pn})}{R_L (R_{S1} + R_{S2}) + R_{S1} R_{S2} + (R_1 + R_2) (R_L + R_{S2})} \quad (5.21c)$$



**Abbildung 5.23.:** Vergleich der Leistungsabgabe vom konventionellen TEG und dem p-n TEG. Es ist jeweils eine Leistungsanpassung für den Lastwiderstand vorgenommen worden. a) Abgegebene Leistung in Abhängigkeit von Generationsstromdichte bei optimaler Leistungsanpassung. Die abgegebene Leistung ist quadratisch zum Generationsstrom. b) Leistung in Abhängigkeit vom Lastwiderstand. Im p-n TEG ist eine Generationsstromdichte von  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  angenommen.

Die Spannungsquelle  $U_{\text{pn}}$  wird nun wieder in eine Stromquelle transformiert. Diese ist abhängig von der Generationsstromdichte  $j_{\text{pn}}$  und der Querschnittsfläche des p-n Übergangs  $A_{\text{pn}}$ . Die Spannung an der Last  $U_L = R_L I_L$  und der Innenwiderstand  $R_{\text{int}}$  ergeben sich zu:

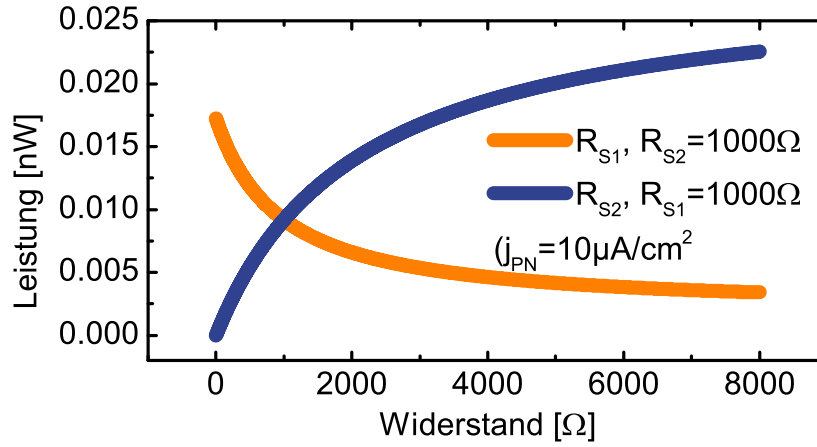
$$U_L = \frac{R_L (A_{\text{pn}} j_{\text{pn}} (R_1 + R_2 + R_{S1}) R_{S2} - R_{S2} (U_1 + U_2))}{R_L R_{S1} + R_L R_{S2} + R_{S1} R_{S2} + R_1 (R_L + R_{S2}) + R_2 (R_L + R_{S2})} \quad (5.22)$$

$$R_{\text{int}} = \frac{R_1 R_{S2} + R_2 R_{S2} + R_{S1} R_{S2}}{R_1 + R_2 + R_{S1} + R_{S2}} \quad (5.23)$$

Die abgegebene Leistung der p-n Struktur ist proportional zu  $j_{\text{pn}}^2$ .

$$P = \frac{U_L^2}{R_L} = \frac{R_L \{A_{\text{pn}} j_{\text{pn}} (R_1 + R_2 + R_{S1}) R_{S2} - R_{S2} (U_1 + U_2)\}^2}{\{R_L R_{S1} + R_L R_{S2} + R_{S1} R_{S2} + R_1 (R_L + R_{S2}) + R_2 (R_L + R_{S2})\}^2} \quad (5.24)$$

In Abbildung 5.23 sind die Leistungsabgaben von einem konventionellen thermoelektrischen Generator und dem vereinfachten Modell des p-n thermoelektrischen Generator gegenübergestellt. Bei einer Generationsstromdichte von  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  kann



**Abbildung 5.24.:** Leistung in Abhängigkeit vom Parallelwiderstand  $R_{S1}$  (orange) und  $R_{S2}$  (blau). In beiden Fällen wird ein Stromgenerierung von  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  angenommen. Orange: Mit steigendem Widerstand ( $R_{S1}$ ) fällt die abgegebene elektrische Leistung. Deswegen sollte  $R_{S1}$  minimal ausfallen. Blau: Mit steigendem Widerstand ( $R_{S2}$ ) steigt die abgegebene elektrische Leistung. Deswegen sollte  $R_{S2}$  maximal ausfallen. Die meiste Leistung kann abgegeben werden, wenn folgende Bedingung erfüllt ist:  $R_{S1} \rightarrow 0$  und  $R_{S2} \rightarrow \infty$

in Abbildung 5.23a) ein deutlicher Unterschied zwischen den abgegeben Leistungen festgestellt werden. Der p-n TEG gibt fast das doppelte der Leistung eines konventionellen TEG ab. Bei dem Vergleich ist jeweils eine optimale Leistungsanpassung angenommen. Die angenommene Generationsstromdichte von  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  ist willkürlich gewählt. Jedoch sind von der siliziumbasierten Photovoltaik Generationsstromdichten bekannt, die um einen Faktor  $10^3$  größer ausfallen. Dadurch, dass sich die abgegebene Leistung quadratisch zum Generationsstrom verhält, kann nun verstanden werden, weshalb ein p-n Übergang die Leistungsabgabe so enorm verbessern kann [Span et al., 2007, 2006]. Abbildung 5.23b) zeigt das Verhalten der Generatoren, wenn keine Leistungsanpassung vorgenommen wurde. Die optimale Leistung wird abgegeben, wenn der Lastwiderstand und der interne Widerstand des Generators identisch sind. Für die Analyse wurden nur die elektrischen Ströme berücksichtigt. Wärmeströme und thermische Widerstände des Generators blieben unbeachtet. Bei

Berücksichtigung der thermischen Widerstände ist eine Leistungsanpassung deutlich schwieriger [Apertet et al., 2012a].

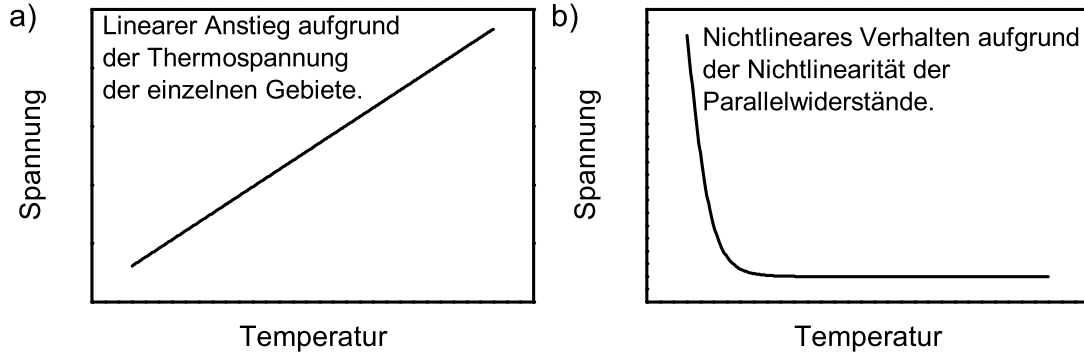
In Abbildung 5.24 ist das Verhalten der abgegebenen Leistung in Abhängigkeit von den Parallelwiderständen dargestellt. Es zeigt sich, dass die meiste Leistung abgegriffen werden kann, wenn  $R_{S1} \rightarrow 0$  und  $R_{S2} \rightarrow \infty$ . Diese Bedingung ist vergleichbar mit einem konventionellen thermoelektrischen Generator.

### Temperaturabhängigkeit der Spannung am kalten Ende

Das Modell “thermoelektrischer Generator mit Berücksichtigung des p-n Übergangs” beinhaltet temperaturabhängige Parameter. Beispielsweise ist die Thermospannung ( $U_1$  und  $U_2$ ) linear von der Temperatur abhängig. Diese Behauptung wird später experimentell belegt. Weiterhin ist davon auszugehen, dass die Parallelwiderstände ( $R_{S1}$  und  $R_{S2}$ ) und Spannungsquelle  $U_{pn}$  über eine Temperaturabhängigkeit verfügen. In erster Näherung wird angenommen, dass die Parallelwiderstände exponentiell von der Temperatur abhängen. Dies wird mit der Tatsache begründet, dass der Parallelwiderstand durch lokalisierte Zustände innerhalb der Raumladungszone hervorgerufen wird. Ein experimenteller Beleg ist dem Anhang beigelegt (Abbildung H1, S. H 1).

Bindet man in das Modell “thermoelektrischer Generator mit Berücksichtigung des p-n Übergangs” eine temperaturabhängige Spannungsquelle ein, die linear mit der Temperatur verläuft, so verläuft die Spannung  $U_L$  an der kalten Seite ebenfalls linear in der Temperatur. Die Ursache liegt in der Linearität des Netzwerkmodells. Abbildung 5.25a) verdeutlicht den Zusammenhang zwischen der Spannung an der kalten Seite und der Temperatur qualitativ.

Anstelle der Spannungsquelle wird nun der Einfluss der Parallelwiderstände auf die Temperaturabhängigkeit der Spannung an der kalten Seite untersucht. Der Pa-

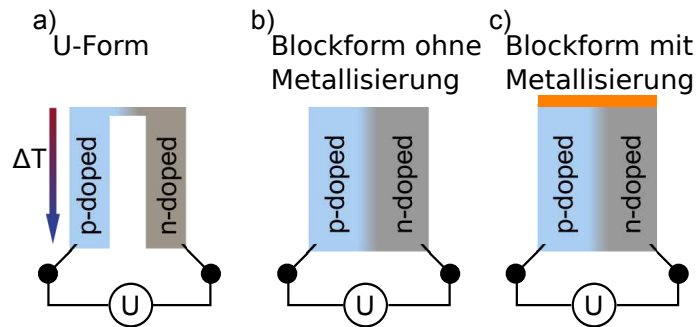


**Abbildung 5.25.:** Temperaturabhängigkeit der Spannung am kalten Ende des thermoelektrischen Generators. a) Die Abbildung verdeutlicht den Einfluss der Temperaturabhängigkeit der Thermospannungen im p- und n-dotierten Gebiet. Da die Thermospannung linear mit der Temperatur verläuft, ist auch die Spannung des thermoelektrischen Generators linear in der Temperatur. b) Temperaturabhängiger Einfluss der Parallelwiderstände auf die Spannung des Generators. Die Parallelwiderstände fallen exponentiell mit steigender Temperatur. Dies hat einen negativen Einfluss auf die Spannung am kalten Ende des Generators.

Parallelwiderstand  $R_S$  soll mit der folgenden Gleichung beschrieben werden:

$$R_{S1,S2}(T) = R_0 e^{\frac{E_G}{k_B(T \pm \frac{\Delta T}{2})}} \quad (5.25)$$

Dabei ist  $R_0$  der Koeffizient, der die Geometrie und die effektive Ladungsträgerkonzentration beinhaltet und  $E_G$  beschreibt eine Aktivierungsenergie. Für einkristallines Silizium beträgt die Aktivierungsenergie 1.12 eV. Da das verwendete Material wahrscheinlich eine Vielzahl von Fehlstellen durch Grenzflächen aufweist, ist zu erwarten, dass die Aktivierungsenergie deutlich unterhalb von 1.12 eV liegt. Der exponentielle Term beschreibt die Temperaturabhängigkeit des Parallelwiderstands. Der Parallelwiderstand der warmen und kalten Seite unterscheiden sich um  $\Delta T$  in der Temperatur. Mit steigender Temperatur fällt der Parallelwiderstand. Für Parallelwiderstände mit einer Temperaturabhängigkeit sinkt mit steigender Temperatur die Spannung am kalten Ende. Das Verhalten lässt sich damit begründen, dass eine möglichst hohe Spannung am kalten Ende einen möglichst hohen Parallelwiderstand am kalten



**Abbildung 5.26.:** Unterschiedliche Probengeometrien für die thermoelektrische Charakterisierung. a) U-förmige Geometrie, b) Blockform, c) Blockform mit Metallisierung auf der warmen Seite

Ende voraussetzt. Abbildung 5.25b) zeigt den qualitativen Verlauf der Spannung am kalten Ende.

## 5.6. Charakterisierung der Thermospannungen

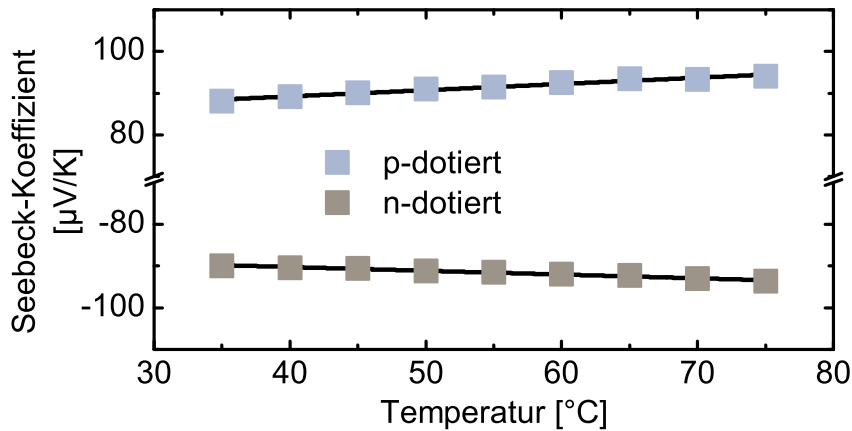
Aus einem versinterten Probestück wird je eine Probe in U-Form (je ein Schenkel p- und n-dotiert) und eine Probe in Blockform hergestellt. Beide Geometrien werden hinsichtlich ihrer thermoelektrischen Eigenschaften untersucht. Zusätzlich wird bei der Probe in Blockform eine Metallisierung auf einer Seite angebracht, um den Parallelwiderstand  $R_{S2}$  zu reduzieren. Die Proben sind schematisch in Abbildung 5.26 dargestellt.

Die experimentellen Aufbauten sind in Abschnitt 4.3.1 beschrieben.

### 5.6.1. Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten der einzelnen Gebiete

Für eine detaillierte Analyse der Eigenschaften des p-n Überganges wird zunächst der Seebeck-Koeffizient des p-dotierten und des n-dotierten Materials untersucht.





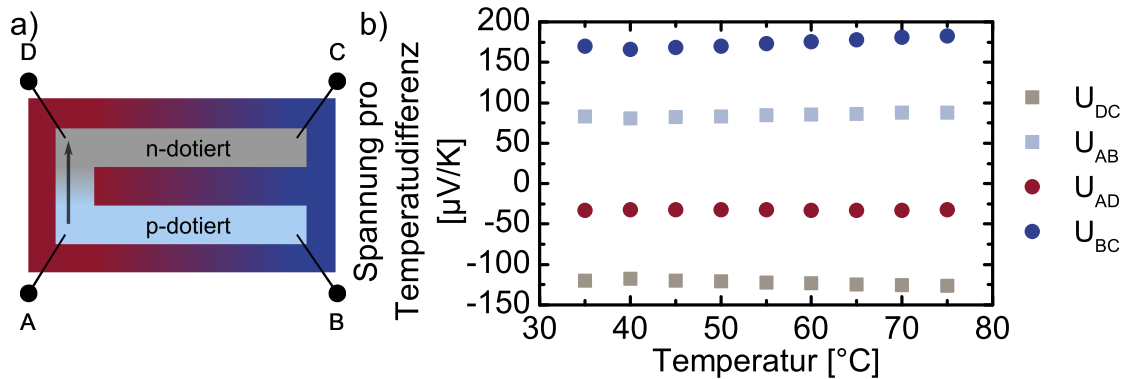
**Abbildung 5.27.:** Seebeck-Koeffizienten des p-dotierten und des n-dotierten Materials ohne den Einfluss des p-n Übergangs und der jeweils gegensätzlich dotierten Seite.

Dies geschieht, indem der Übergangsbereich, einschließlich der anders dotierten Seite, großzügig von einer Probe entfernt werden. Dadurch lässt sich der Seebeck-Koeffizient ohne den Einfluss des p-n Überganges bestimmen.

Die Messung ist in Abbildung 5.27 auf einem Temperaturintervall zwischen  $35^{\circ}\text{C}$  und  $75^{\circ}\text{C}$  dargestellt. Der Seebeck-Koeffizient wird mit der indirekten Messmethode auf 88 bis  $93\ \mu\text{V/K}$  für das p-dotierte Gebiet und  $-89$  bis  $-95\ \mu\text{V/K}$  für das n-dotierte Gebiet bestimmt. Es ist festzustellen, dass ein linearer Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem Seebeck-Koeffizienten existiert.

### 5.6.2. U-Form

Aus der gesinterten Tablette mit p-n Übergang wird eine Probe in Form eines U's ausgeschnitten (vergl. Abbildung 5.28a). Aufgrund der Berechnungen am vereinfachten Ersatzschaltbild ist zu erwarten, dass die Gesamtspannung am offenen Ende ( $U_{BC}$ ) der Summe der einzelnen Spannungen entspricht. Dies soll mit dem Experiment überprüft werden.



**Abbildung 5.28.:** a) Die messbaren Spannungen  $U_{AB}$ ,  $U_{DC}$ ,  $U_{AD}$  und  $U_{BC}$  ergeben sich aus dem Temperaturgradienten parallel zum p-n Übergang. b) Zeigt die gemessenen Spannungen  $U_{AB}$ ,  $U_{DC}$ ,  $U_{AD}$  und  $U_{BC}$ . Die Spannung  $U_{AD}$  lässt darauf schließen, dass zwischen den Punkte A und D eine Spannung abfällt, weil der Übergangswiderstand nicht optimal eingestellt ist. Deswegen ist die Spannung am offenen Ende  $U_{BC}$  kleiner als die Summe der Spannungen  $U_{AB}$  und  $U_{DC}$ .

Die Messergebnisse sind in Abbildung 5.28b) dargestellt. Es lassen sich eindeutig vier Spannungssignale messen und zuordnen. Die Spannungen  $U_{AB}$  und  $U_{DC}$  werden dem p-dotierten und dem n-dotierten Gebiet zugeordnet. Diese liegen in der Größenordnung  $-120 \mu\text{V/K}$  und  $85 \mu\text{V/K}$ . Des Weiteren wird eine betragsmäßig kleinere und eine größere Spannung gemessen. Die kleinere Spannung  $U_{AD}$  wurde am geschlossenen, warmen Ende gemessen, während die Spannung  $U_{BC}$  am offenen, kalten Ende gemessen wurde. Der Betrag der Spannung  $U_{BC}$  entspricht der Summe der Beträge der drei verbliebenen Spannungen. Die Tatsache, dass die Spannung am geschlossenen Ende ( $U_{AD}$ ) nicht verschwindet, ließe sich auf zwei Gründe zurückführen:

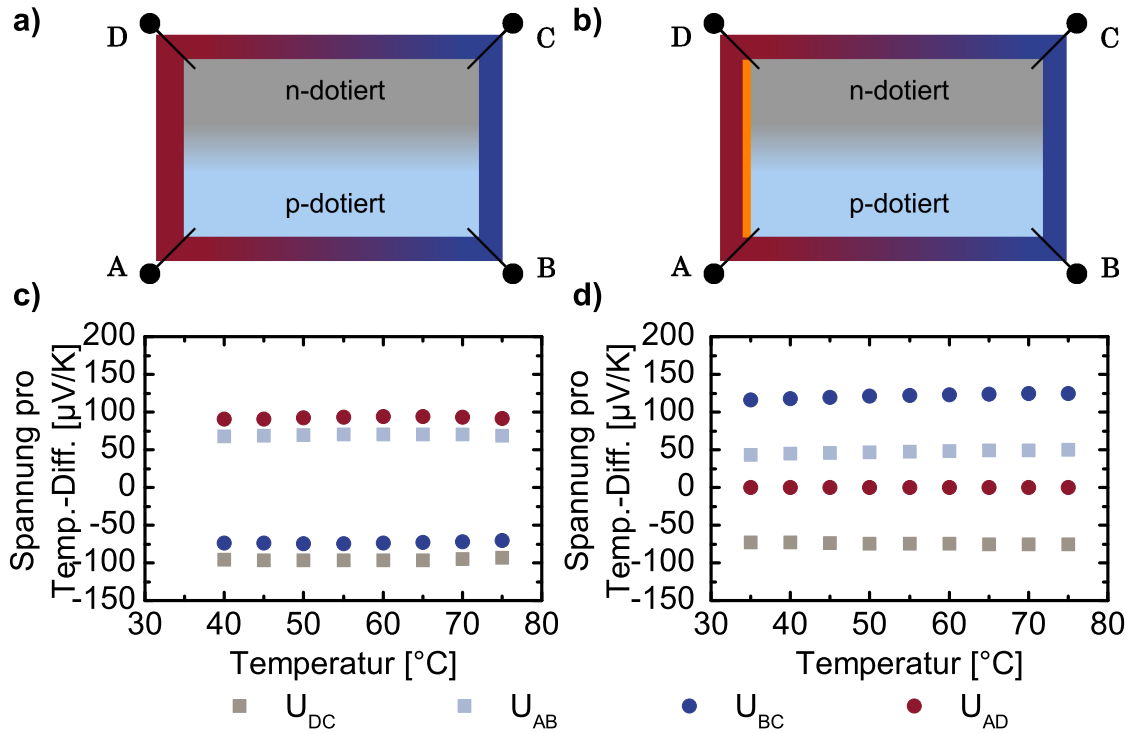
- Die gemessene Spannung liegt im Seebeck-Effekt begründet, weil ein zusätzlicher Temperaturgradient rechtwinklig zum eigentlichen Gradienten existiert. Die Existenz eines weiteren Temperaturgradienten kann bislang nur aufgrund der Comsol Simulation (Kapitel 4.3.5, S. 73) für unwahrscheinlich erklärt werden.

- Die Brücke zwischen dem p und n-dotierten Bereich ist nicht unendlich kurz. Deswegen führt der aufgeprägte Temperaturgradient auch hier zu einem Kreisstrom in dessen Folge eine elektrische Spannung gemessen wird. Der Kreisstrom, und damit die Spannung, kann nur verschwinden, wenn die Brücke zwischen p und n-Dotierung unendlich kurz wird. Je länger das Verbindungsstück ist, desto größer sollte auch die Spannung zwischen den Punkten A und D werden (vergleiche hierfür Abbildung 5.20 -ein weiterer Parallelwiderstand müsste neben  $R_{S1}$  eingeführt werden, über den ein Strom fließen würde).

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die versinterten p-n Übergänge in der Lage sind in der U-Geometrie eine Thermospannung bereitzustellen, die vom Prinzip der des konventionellen TEG gleicht. Der Unterschied zum konventionellen TEG besteht darin, dass die Spannungsverluste durch den Übergangswiderstand  $R_{S1}$  vergleichsweise hoch sind.

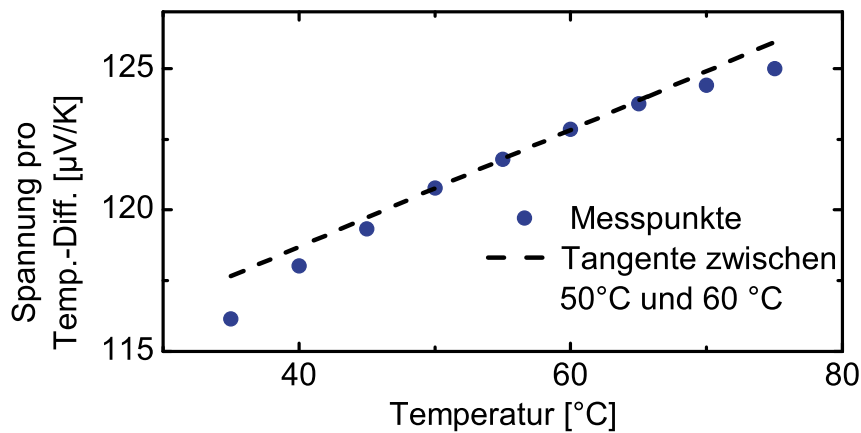
### 5.6.3. Block-Form

Nachdem dargelegt werden konnte, dass der gesinterte p-n Übergang in U-Geometrie eine Spannung am offenen Ende erzeugen kann, die mit der eines konventionellen TEG vergleichbar ist, sollen jetzt die Spannungen des p-n Übergangs in Blockform untersucht werden. Durch die Analyse der Ersatzschaltbilder konnte gezeigt werden, dass für eine möglichst hohe Leistungsabgabe der Parallelwiderstand  $R_{S1}$  so klein wie möglich ausfallen sollte. Mit dieser Erkenntnis soll die Spannung in Blockgeometrie für zwei verschiedene Konfigurationen gemessen werden. In einer Messung wird eine metallische Verbindung zwischen den Punkten A und D realisiert (siehe Abbildung 5.29a&b). Diese Messung wird verglichen mit einer Blockgeometrie ohne die metallische Verbindung. Die zugehörigen Messergebnisse sind in Abbildung 5.29c&d) dargestellt.



**Abbildung 5.29.:** Spannungen in der Blockkonfiguration. a) Messkonfiguration zum Messen der Spannungen  $U_{AB}$ ,  $U_{DC}$ ,  $U_{AD}$  und  $U_{BC}$ . b) Im Unterschied ein metallischer Kontakt zwischen A und D soll den Parallelwiderstand reduzieren c&d) Die zu den jeweiligen Konfigurationen gehörenden Thermospannungen.

Die Konfiguration ohne Metallisierung zwischen den Punkten A & D zeigt vier gemessene Spannungen. Diese sind analog zur U-Form gemessen worden. Von besonderer Bedeutung ist die Spannung  $U_{BC}$  am offenen, kalten Ende. Diese ist vom Betrag zwischen den Spannungen des p- und n-dotierten Gebietes:  $U_{AB} < U_{BC} < U_{DC}$ . Weiterhin zeigt sich, dass auch an der warmen Seite zwischen den Punkten A und D eine deutlich von Null verschiedene Spannung abgegriffen werden kann, welche zudem höher ist als in der U-Geometrie. Die Tatsache, dass diese Spannung höher ausfällt ist ein Indiz dafür das in der U-Geometrie nicht der Temperaturgradient für die Spannung  $U_{AD}$  verantwortlich ist, sonder ein Kreisstrom.



**Abbildung 5.30.:** Die Thermospannung  $U_{BC}$  zeigt eine leicht nichtlineare Temperaturabhängigkeit. Für eine bessere Darstellung ist eine Tangente an die Messpunkte angefügt.

Mit dem Wissen der Analyse der Ersatzschaltbilder ist dies insofern ungünstig, als dass jeder Spannungsabfall zwischen A und D die Spannung zwischen B und C verringert. Schließt man die Punkte A und D kurz, und misst erneut die auftretende Thermospannung, zeigt sich, dass sich die Gesamtspannung an der nicht kurzgeschlossenen Seite stark vergrößert (siehe Abbildung 5.29d).

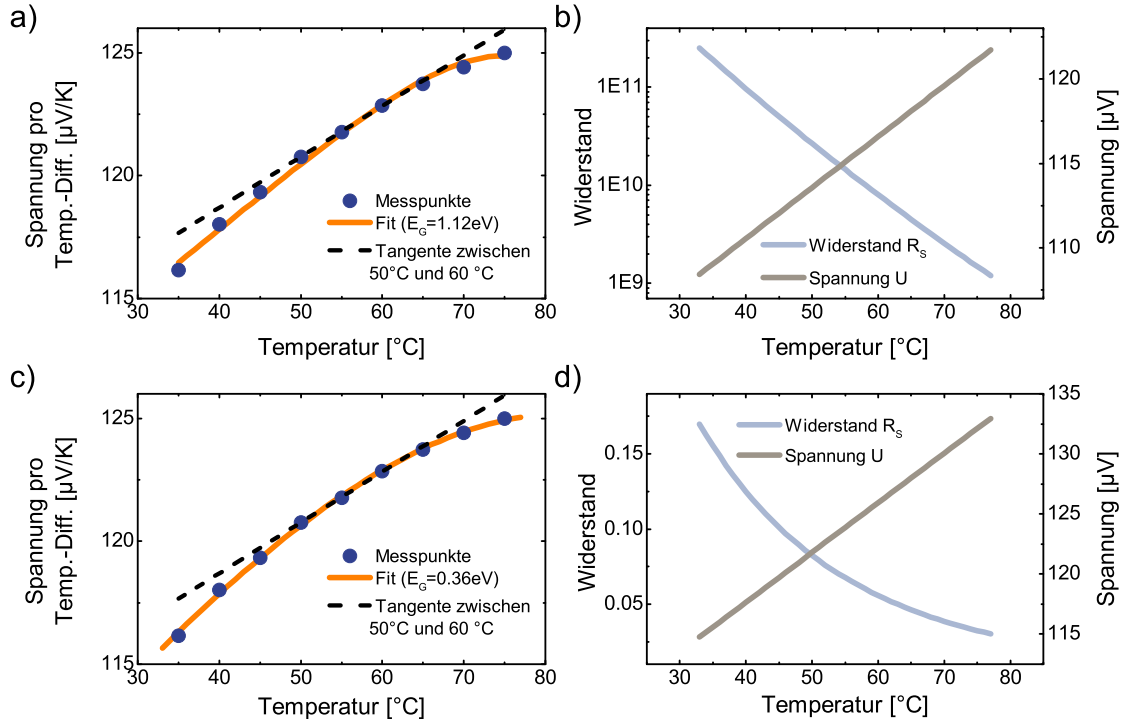
Die Gesamtspannung, die über dem p-n Übergang am kalten Ende abgegriffen werden kann, entspricht der Summe der einzelnen Spannung der p- und der n-dotierten Seite. Die Spannung an der warmen Seite verschwindet aufgrund des Kurzschlusses vollständig. Das bedeutet, dass die Punkte A und D auf dem gleichen Potential liegen.

Die Temperaturabhängigkeit der Spannung zwischen den Punkten B und C ist in Abbildung 5.30 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Temperaturabhängigkeit der gemessenen Spannung keinem linearen Zusammenhang folgt. Die gemessene Spannung sättigt mit steigender Temperatur. Um dieses Verhalten besser grafisch darzustellen, ist eine Tangente an die Messpunkte angefügt. Dem Anstieg der Tangente wird keinerlei physikalische Bedeutung zugeordnet.

Vorausgesetzt, dass die bisher verwendeten Ersatzschaltbilder in erster Näherung das Verhalten des thermoelektrischen Generators mit p-n Übergang beschreiben, führt eine lineare Temperaturabhängigkeit der Thermospannung des p- und n-dotierten Gebietes nicht zu einer nichtlinearen Spannung am kalten Ende des Generators (vergl. Abbildung 5.25a). Mit Hilfe der Messungen in Abbildung 5.27 konnte gezeigt werden, dass sich die Thermospannung der unterschiedlich dotierten Gebiete linear mit der Temperatur ändert, weswegen nun andere Erklärungsansätze für das nichtlineare Verhalten diskutiert werden.

- Temperaturabhängige Generation- und Rekombinationsprozesse von Ladungsträgern am p-n Übergang.
- Temperaturabhängige Thermospannung und temperaturabhängige Parallelwiderstände die zu einem nichtlinearen Verhalten führen.

Mit Hilfe der Analyse der Ersatzschaltbilder konnte gezeigt werden, dass schon eine kleine Generation von Ladungsträgern ( $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) zu einer Beeinflussung der Spannung am kalten Ende des Generators führt. Da die Aktivierung von Ladungsträgern zunächst temperaturabhängig ist sollte mit steigender Temperatur eine nichtlinear, wahrscheinlich exponentiell steigende Spannung erwartet werden. Das sättigende Verhalten der Spannung an der kalten Seite des TEG, welches gemessen wurde, ließe sich also nicht alleine durch eine Generation von Ladungsträgern erklären. Der Prozess müsste mindestens mit einem temperaturabhängigen Rekombinationsprozess oder einem weiteren temperaturabhängigen Verlustmechanismus erweitert werden. Es ist davon auszugehen dass die hohe Störstellendichte an den Korngrenzen am p-n Übergang die Rekombination fördert. Somit ist es zumindest qualitativ vorstellbar, dass Verlustmechanismen zu dem gemessenen Sättigungsverhalten führen können. Als alternativen Mechanismus für die Nichtlinearität soll erneut das einfache Ersatzschaltbild ohne den Einfluss der Stromquelle (Abschnitt 5.5.1) hinzugezogen werden.



**Abbildung 5.31.:** Die Abbildung zeigt die Ergebnisse der Anpassung der gemessenen Daten (a & c) feste Aktivierungsenergie von  $1.12\text{eV}$  (c & d) die Aktivierungsenergie ist ein freier Parameter. b) Bei einer festen Aktivierungsenergie liegt der Parallelwiderstand zwischen  $1$  und  $100\text{G}\Omega$  (logarithmische Darstellung). Im Gegensatz zum Parallelwiderstand befindet sich die Thermospannung in der erwarteten Größenordnung. c) Fit der Messwerte, wobei die Aktivierungsenergie ein freier Parameter ist. d) Parallelwiderstand und Thermospannung die aus dem Fit resultieren sind in der erwarteten Größenordnung.

Der Ursprung der Spannungsquellen  $U_1$  und  $U_2$  ist thermoelektrisch, und damit temperaturabhängig. Die Temperaturabhängigkeit wurde mit den Daten der Abbildung 5.27 belegt. Für die Parallelwiderstände wird ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit angenommen, welche in Gleichung 5.25 (S. 121) dargestellt ist. Unter den Annahmen  $R_L \rightarrow \infty$ ,  $U_1 = U_2 = a + b \cdot T$  und  $R_1 = R_2 = R_M$  lässt sich die Spannung am kalten Ende des Generators ohne Berücksichtigung der Ladungsträgergeneration am

p-n Übergang durch den folgenden Ausdruck beschreiben:

$$U_L = \frac{2e^{\frac{E_G}{k_B T_k}} R_0}{\left(e^{\frac{E_G}{k_B T_w}} + e^{\frac{E_G}{k_B T_k}}\right) R_0 + 2R_M} (a + b \cdot T) \quad (5.26)$$

Abbildung 5.31a & c) zeigt die Messwerte und die dazugehörigen Anpassungen durch Gleichung 5.26. Diese unterscheiden sich in der Wahl der Aktivierungsenergie. In der ersten Anpassung wird die Aktivierungsenergie bei 1.12 eV festgehalten. Die Thermospannungen werden durch den Fit erhalten, und liegen zwischen 108 bis 120  $\mu\text{V}$ . Damit liegt die Thermospannung in der erwarteten Größenordnung, fallen jedoch ein wenig größer aus als die zuvor gemessenen Seebeck-Koeffizienten der unterschiedlich dotierten Gebiete (vergl. Abbildung 5.27). Der Parallelwiderstand (Temperatur ist der Mittelwert zwischen der warmen und der kalten Generatorseite) liegt bei der Anpassung zwischen 1 bis 100 G $\Omega$ . Damit übersteigt der bestimmte Parallelwiderstand den Erwartungswert um mehrere Dekaden. Thermospannung und Parallelwiderstand der Anpassung, für einen Aktivierungsenergie des Parallelwiderstands von 1.12 eV sind in Abbildung 5.31 b) dargestellt.

Lässt man die Aktivierungsenergie als Fitparameter zu ergibt sich ein sinnvoller Fit bei einer Aktivierungsenergie von 0.36 eV (Abbildung 5.31 c). Die Aktivierungsenergie der im Anhang H1 dargestellten Messungen einer vergleichbar synthetisierten Probe liegt mit 0.2 eV in der gleichen Größenordnung. Die Diskrepanz der Aktivierungsenergien lässt sich darauf zurückführen, dass es sich um andere Proben mit anderem Ausgangspulver handelt. Sowohl der Parallelwiderstand als auch die Thermospannung der Spannungsquellen werden in den erwarteten Größenordnungen angepasst (siehe Abbildung 5.31 d). Die temperaturabhängige Spannung ist vergleichbar, mit dem gemessenen Seebeck-Koeffizienten in Abbildung 5.27, fällt jedoch erneut ein wenig höher aus. Möglicherweise liegt fallen die temperaturabhängigen Spannung deswegen größer aus, weil der p-n Übergang ebenfalls einen



Spannungsbeitrag liefert (siehe Ersatzschaltbild 5.22 S. 117), der im Fitmodell jedoch nicht berücksichtigt ist.

Mit der Anpassung und einer variablen Aktivierungsenergie ist das vorgeschlagene Ersatzschaltbild (Einfluss des p-n Übergangs als Stromquelle wird vernachlässigt) ein favorisiertes Modell um die gemessenen Daten zu erklären. Die Generations- und Rekombinationsprozesse werden für das Verhalten der hier gemessenen Proben als vernachlässigbar angesehen.

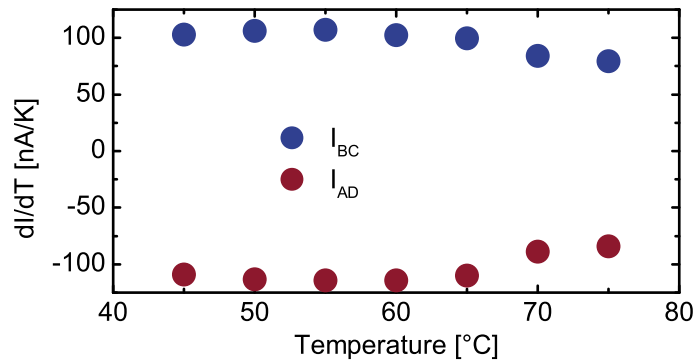
## 5.7. Charakterisierung der Thermoströme

Neben der Messung der Thermospannung, die an zwei offenen Kontakten gemessen wurde, ist es auch möglich, die Kontakte B und C kurz zu schließen und den Kurzschlussstrom zu messen. Analog zum Seebeck-Koeffizient soll ein Koeffizient  $\hat{\alpha}$  eingeführt werden, welcher den Zusammenhang zwischen dem elektrischen Strom und der Temperaturdifferenz beschreibt:

$$I = \hat{\alpha} \Delta T \quad (5.27)$$

$$= \left( \frac{\alpha}{R} + \hat{\alpha}^\dagger \right) \Delta T \quad (5.28)$$

Der erste Term beschreibt das Auftreten eines Stromes, hervorgerufen durch den Seebeck-Effekt und den internen Widerstand (Ohmsches Gesetz). Der zweite Term berücksichtigt alle beliebigen Effekte, die entlang des p-n Überganges auftreten können. Diese könnten beispielsweise Generations- und Rekombinationsprozesse sein. Eine Motivation für das Berücksichtigen dieses Terms ist die konzeptionelle Idee einen zusätzlichen elektrischen Strom durch das Generieren von Ladungsträgern zu erzeugen.

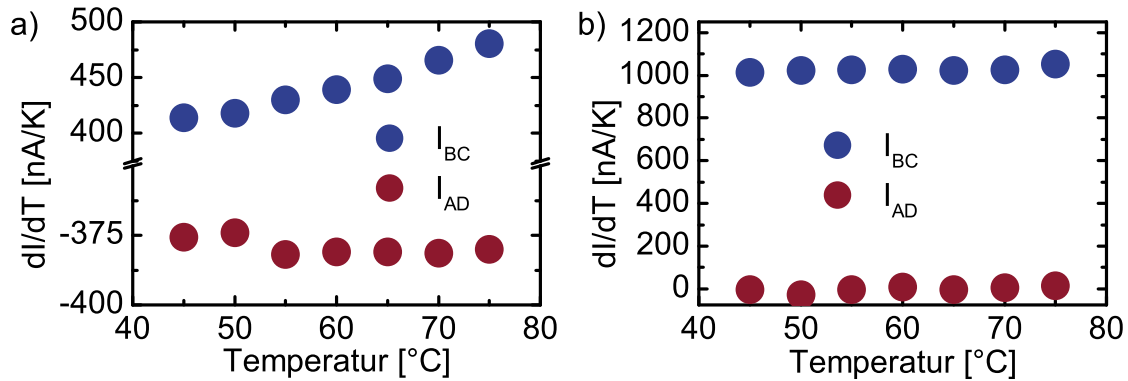


**Abbildung 5.32.:** Thermoströme, welche als Kurzschlussstrom an einer Probe mit U-Geometrie gemessen werden. Die Ströme auf der warmen und der kalten Seite zeigen den gleichen Verlauf und haben betragsmäßig die gleichen Werte. Dieses Verhalten lässt sich durch einen Stromwirbel erklären, welcher an der warmen Seite über dem p-n Übergang entsteht.

### 5.7.1. U-Form

Die Thermoströme der U-förmigen Struktur sind in Abbildung 5.32 dargestellt. Die Thermoströme wurden als Kurzschlussstrom gemessen. Der gemessene Strom liegt in der Größenordnung 100 nA. Dabei weist der Strom an der kalten und an der warmen Seite den gleichen Betrag auf. Ab einer Temperatur von 60 °C, nimmt der Kurzschlussstrom mit steigender Temperatur ab.

Da die Messung der elektrischen Ströme an der warmen und kalten Seite nicht zeitgleich sondern nacheinander erfolgt ist, wäre zu erwarten, dass die Messung des Stromes an der warmen Seite einen deutlich kleineren elektrischen Strom verglichen mit der kalten Seite zeigen sollte. Dieses Verhalten wäre der Tatsache geschuldet, dass an der kalten Seite der elektrische Stromkreis unterbrochen ist. Die Messung zeigt jedoch eindeutig, dass dies hier nicht der Fall ist. Das Ergebnis lässt sich so deuten, dass auf dem kurzen Stück der warmen Seite ein Stromwirbel, über dem p-n Übergang, den gemessenen Strom ermöglicht.



**Abbildung 5.33.:** Thermoströme für die Probe in Block-Geometrie a) ohne Kurzschluss, b) mit Kurzschluss

### 5.7.2. Block-Form

Abbildung 5.33 zeigt die Thermoströme in Abhängigkeit von der mittleren Temperatur, die in der Block-Geometrie gemessen wurden. Die Temperatur variiert zwischen 45 °C und 75 °C. Dabei unterscheiden sich die Messungen dadurch, dass die Ergebnisse in Abbildung 5.33a) ohne einen metallischen Kontakt an der warmen Seite gemessen werden, wohingegen die Messung in Abbildung 5.33b) mit einem metallischen Kontakt an der warmen Seite durchgeführt wird (vergleiche hierfür Abbildung 5.29a) und 5.29b)).

Die gemessenen Ströme, ohne Metallkontakt zwischen A und D (Abbildung 5.33a), liegen in der Größenordnung 380 nA/K auf der warmen Seite und 400 bis 500 nA/K auf der kalten Seite. Es zeigt sich eine deutliche Asymmetrie in der Temperaturabhängigkeit des Stromes zwischen der warmen und der kalten Seite. Eine einfache Erklärung ist die, dass der Strom in dem durchgeführten Experiment parallel zu den Parallelwiderständen gemessen wurde. Üblicherweise wird eine Strommessung jedoch in einer Reihenschaltung vorgenommen. Weil eine Strommessung mit einem sehr kleinen Innenwiderstand des Messgerätes erfolgt, bilden der Innenwiderstand des Messgerätes und der Parallelwiderstand an der warmen bzw. kalten Seite einen

Stromteiler. Deswegen misst das Strommessgerät parallel zum kleineren Widerstand einen kleineren Strom, als parallel zum größeren Widerstand, vorausgesetzt, der gesamte Strom ist auf der kalten und der warmen Seite der gleiche.

Verbindet man die Punkte A und D durch einen metallischen Kontakt, wird der Stromfluss über den p-n Übergang unterdrückt. Ohmsche Spannungsverluste am warmen Ende der Struktur werden verhindert, sodass der Gesamtstrom am kalten Ende verbessert wird. Der Strom am kalten Ende der Struktur kann mit etwa  $1000 \text{ nA/K}$  deutlich verbessert werden. Weiterhin zeigt sich, dass bei einer Metallisierung an der kalten Seite, der Thermostrom mit steigender Temperatur zunimmt. Dieses Verhalten hat zwei potentielle Ursachen.

- Der Seebeck-Koeffizient steigt mit steigender Temperatur. Deswegen nimmt auch der Strom zu, vorausgesetzt die Materialwiderstand steigt schwächer als der Seebeck-Koeffizient.
- Die Generationsrate über dem p-n Übergang hat einen zusätzlichen positiven Einfluss.

Vermutlich spielt das zweite Argument eine eher untergeordnete Rolle, da bislang kein experimenteller Nachweise der zusätzlichen Ladungsträgergenerierung erbracht werden konnte. Jedoch ließ sich bei der Messung der Spannungen am kalten Ende des thermoelektrischen Generators erkennen, dass dem verwendeten Ersatzschaltbild Grenzen gesetzt sind. Diese Grenzen gelten auch bei der Interpretation der Strommessungen.

### 5.8. Fazit der thermoelektrischen Messungen

Gesinterte p-n Übergänge sind in der Lage sowohl in U-Form als konventioneller TEG zu arbeiten, als auch in Block-Form mit einem p-n Übergang eine Thermo-

spannung zu generieren. Die Spannungsabgabe an der kalten Seite kann im Fall einer Block-Geometrie verbessert werden, indem die warme Seite kurz geschlossen wird, weil sich dadurch der Parallelwiderstand verringert. Dies wird durch stark vereinfachte Berechnungen bestätigt.

Die Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten im Fall einer Block-Geometrie mit Kurzschluss an der warmen Seite zeigt ein nichtlineares Verhalten. Der Ursprung des nichtlinearen Verhaltens liegt darin, dass sowohl die Thermospannung eine Temperaturabhängigkeit aufweist, als auch die Parallelwiderstände an der kalten und der warmen Seite. Dieses Verhalten wird durch eine Datenanpassung mit Hilfe des Ersatzschaltbildes bestätigt, wobei der Einfluss des p-n Übergangs noch nicht berücksichtigt ist. Da die durch den Fit erhaltenen Thermospannungen jedoch größer ausfallen als die tatsächlich gemessenen, könnte dies als Indiz für einen zusätzlichen Spannungsbeitrag gewertet werden.

## 5.9. Der Demonstrator

Um zu überprüfen, inwieweit das Konzept p-n Übergänge für thermoelektrische Energiekonversion zu nutzen, realisierbar ist, wird in diesem Kapitel kurz erläutert wie ein Demonstrationsgenerator bestehend aus vier p-n Übergängen aufgebaut wird.

Aus dem Sinterling werden Klötze mit der Länge  $l = 6 \text{ mm}$  und der Querschnitts-

**Tabelle 5.6.:** Parameter für die Metallisierung der gesinterten p-n Strukturen

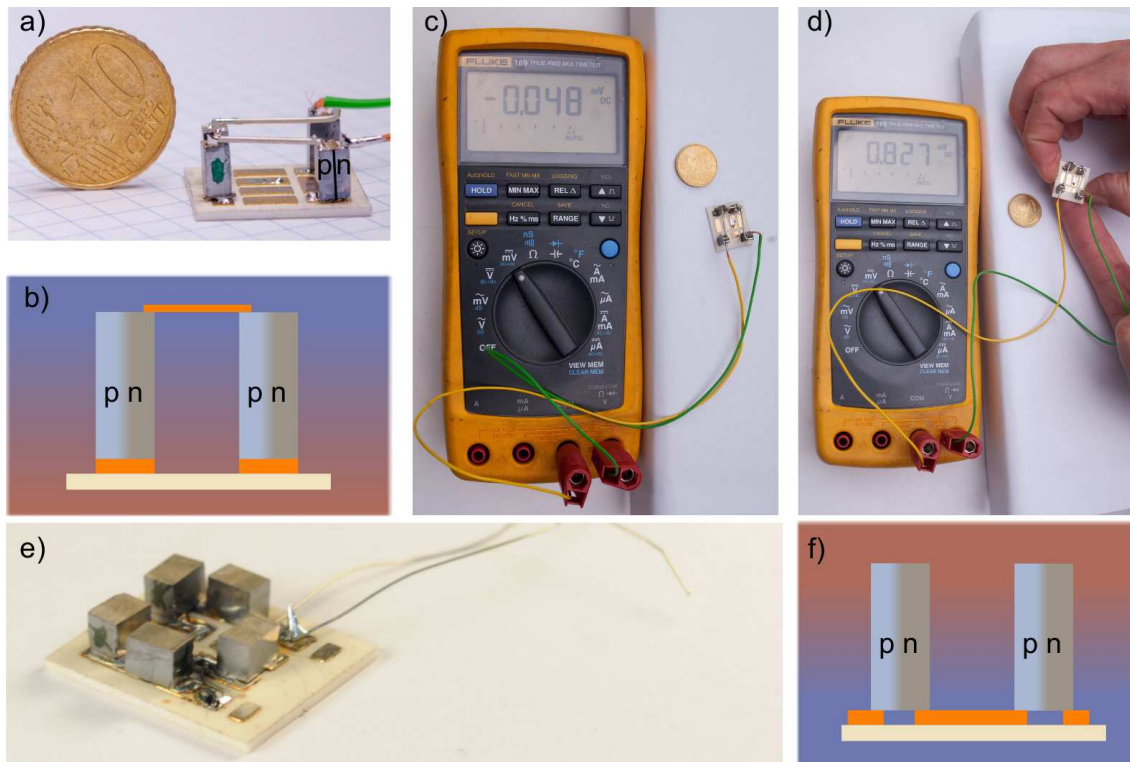
		Temperatur	Zeit	Spannung	Schichtdicke
1	chemisch Nickel	93 °C	20 min	-	$\approx 6 - 7 \mu\text{m}$
2	galvanisch Silber	20 °C	10 min	0,5 V	$\approx 5 \mu\text{m}$

fläche  $A = 3 \times 3 \text{ mm}$  zugeschnitten. Die Ober- und die Unterseite der Klötzchen werden metallisiert. Die Metallisierung dient zum einen dazu, den Parallelwiderstand  $R_{S1}$  so klein wie möglich zu gestalten, um eine möglichst hohe Spannung zu erzeugen, zum anderen dient Metallisierung dazu, später elektrische Kontakte anlöten zu können, um mehrere p-n Übergänge in Reihe zu schalten. Damit an der Seite der elektrischen Kontakte kein Kurzschluss zwischen dem p- und dem n-dotierten Gebiet entsteht, wird zur Strukturierung der Metallisierung ein Epoxidharzkleber über dem p-n Übergang aufgetragen, sodass nur ein schmaler Kontakt auf der p-dotierten und der n-dotierten Seite besteht. Die Metallisierung erfolgt in zwei Schritten. Der erste Schritt ist die chemische Vernickelung. Der zweite Schritt ist die galvanische Versilberung. Die Nickelschicht wird benötigt, um einerseits als Haftvermittler zwischen Silizium und Silber zu dienen, andererseits um den Übergangswiderstand von Silizium auf Silber zu reduzieren. Der Prozess der Metallisierung wurde von Victor Kessler und Martin Dehnen in den Laboren der Nanostrukturtechnik entwickelt. Die Prozessparameter sind in Tabelle 5.6 zusammengetragen. Anschließend werden die einzelnen Klötze durch Löten bei  $250^\circ\text{C}$  verbunden und kontaktiert.

Der Demonstrator ist in Abbildung 5.34a) abgebildet. Eine schematische Abbildung ist in Abbildung 5.34b) beigelegt. In Abbildung 5.34c&d) ist gezeigt, dass der Generator bei Anlegen eines Temperaturgradienten eine Spannung in der Größenordnung von 1 mV liefert.

Jedes der vier im Bild 5.34a) gezeigten Siliziumblöcke besteht aus einem p-n Übergang, die vertikal verlaufen (vergl. Abbildung 5.34a&b). Auf der Oberseite des Demonstrators sind die elektrischen Kontakte angebracht. Diese verlaufen immer in der Reihenfolge (-pn-pn-pn-pn-). Die Blöcke wurden auf einem Substrat aus Aluminiumoxid befestigt.

Der thermoelektrische Generator mit p-n Übergang ist in der Lage, bei Temperaturdifferenzen eine elektrische Spannung zu generieren. Bei Raumtemperatur an der



**Abbildung 5.34.:** Demonstrator des thermoelektrischen Generators mit p-n Übergang. a) Foto des thermoelektrischen Generators mit p-n Übergang. Die p-n Paare sind auf einem Substrat befestigt. Die elektrischen Kontakte befinden sich auf der anderen Seite. b) Schematischer Aufbau des thermoelektrischen Generators mit p-n Übergang. c&d) Spannungsmessung am thermoelektrischen Generator ohne und mit Temperaturgradient. e) Thermoelektrischer Generator mit p-n Übergang. Alle mechanische und elektrische Kontakte des Generators sind ausschließlich auf der kalten Seite (am Substrat). f) Schematischer Aufbau des Generators.

kalten Seite und Körpertemperatur an der warmen Seite wird eine Spannung von zirka 1 mV erzeugt (vergl. Abbildung 5.34c&d).

Ein weiterer Probe-Generator, bei dem die elektrischen und mechanischen Kontakte ausschließlich am Substrat sind, zeigt Abbildung 5.34e). Eine schematische Skizze ist in Abbildung 5.34f) gezeigt.





## 6. Zusammenhängende Betrachtung der Ergebnisse

Ziel der Arbeit war es ein thermoelektrisch Element monolithisch durch Stromsintern aus nanokristallinem p- und n-dotiertem Silizium herzustellen. Dafür mussten zunächst die Einflüsse des Stromsintervorgangs auf den Sinterkörper mit dem p-n Übergang untersucht werden. Da sich die Funktionsweise des neuartigen thermoelektrischen Generatorprinzips mit p-n Übergang von der konventionellen Funktionsweise unterscheidet, galt es grundlegende elektrische Modelle aufzustellen, zu ergründen und experimentell zu überprüfen

Die Fragestellung wurde durch die Veröffentlichungen von Span und Wagner motiviert [Span et al., 2007, 2006; Wagner et al., 2007]. Mit dieser Fragestellung ist die vorliegende Arbeit als eine Machbarkeitsstudie zu verstehen.

Im Rahmen des Herstellungsprozesses konnten wesentliche Erkenntnisse für das Stromsintern bezüglich des Einflusses des Peltier-Effektes gewonnen werden. Diese sind in Kooperation mit der Prof. D.E. Wolf veröffentlicht worden [Becker et al., 2012a].

Mit Hilfe einer detaillierten Analyse der orts aufgelösten Messung des Seebeck-Koeffizienten wurden Erkenntnisse über den Sinterprozess und die Morphologie der p-n Übergänge gewonnen [Becker et al., 2012b].

Für die Charakterisierung der p-n Übergänge wurde ein Messplatz aufgebaut, der

es erlaubt, einen Temperaturgradienten über einer Probe stabil einzustellen und zu messen. Weiterhin können Spannungen und Ströme gemessen werden, sodass sowohl die Thermospannung in Form einer offenen Klemmspannung, als auch Thermostrome in Form von Kurzschlussströmen gemessen werden können. Mit Hilfe des Messplatzes konnte gezeigt werden, dass die Proben mit einem p-n Übergang eine Thermospannung über dem p-n Übergang liefern.

Die Funktion der p-n Strukturen als Thermoelektrikum wurde an einem gebauten Demonstrator nachgewiesen.

### 6.1. Zusammenfassung zum Stromsintern

Es wurde gezeigt, dass der Prozess des stromaktivierten Sinterns von thermoelektrischen Materialien zum Auftreten des Peltier-Effektes führt. Das heißt, dass die Verschleppung von Wärme an den Grenzflächen zwischen zwei verschiedenen Materialien zu einem Heiz- oder Kühleffekt führt. Damit hat der Effekt zwei Konsequenzen: Zum einen weicht die gemessene Temperatur, die während des Prozesses mit dem Sollwert verglichen wird, von der tatsächlichen Temperatur in der Pulverschüttung ab. Eine einfache Abschätzung kommt zu einer Temperaturvariation in der Größenordnung von 50 K.

Zum anderen ist der Peltier-Effekt verantwortlich für ein inhomogenes Versintern der Probe.

Weitere Argumente für das Auftreten des Peltier-Effektes während des Sinterns, wurden mit Hilfe der Messung von orts aufgelösten Seebeck-Koeffizienten an einer unipolaren Probe und der Auswertung des Sinterprotokolls von bipolaren gesinterten Schichtsystemen inklusive deren physikalischen Eigenschaften erbracht.

## 6.2. Zusammenfassung für den p-n TEG

Ausgangspunkt für die vorliegende Arbeit sind die Veröffentlichungen von G. Span und M. Wagner [Span et al., 2007, 2006; Wagner et al., 2007], die mit Hilfe von Rechnungen gezeigt haben, dass p-n Übergänge einen Einfluss auf die Leistungsabgabe eines thermoelektrischen Generators haben. Bislang existieren keine Studien, die die Machbarkeit eines solchen Konzeptes untersuchen.

Mit dieser Arbeit ist gezeigt, dass es möglich ist, einen p-n Übergang zu nutzen, mit dem sich der Aufbau eines thermoelektrischen Generators grundlegend ändert. Es ist sowohl an einer Einzelprobe als auch an einem Versuchsgenerator möglich, über einen p-n Übergang eine Spannung abzugreifen, die einen thermoelektrischen Ursprung hat. Es konnte bislang kein positiver Einfluss des p-n Übergangs bestätigt werden, jedoch wurde mit Hilfe des Fits der Spannung am kalten Ende des Generators ein Indiz gefunden dass ein zusätzlicher Spannungsbeitrag auftreten könnte. Mit Hilfe eines vereinfachten Ersatzschaltbildes ist es möglich das Verhalten des thermoelektrischen Generators in Ansätzen zu beschreiben und zu verstehen.

Detailliertere Analysen des Ersatzschaltbildes sind jedoch schwierig zu interpretieren, weil sich das Modell noch erheblich von der Tatsächlichen Struktur unterscheidet. So ist das Modell nur mit linearen Komponenten aufgebaut, und auf zwei Parallelwiderstände diskretisiert.

Der Vorteil eines thermoelektrischen Generators mit p-n Übergang ist der, dass der elektrische Kontakt an der warmen Seite vollständig entfallen kann und nur noch ein Substrat an der kalten Generatorseite benötigt wird. Dies bringt den weiteren Vorteil mit sich, dass thermomechanische Spannungen durch das Nichtvorhandensein des zweiten Substrates besser relaxieren können. In konventionellen TEGs sind die thermomechanischen Verspannungen einer der Hauptfehlermechanismen, die den TEG auf lange Sicht zerstören.

Inwieweit der p-n Übergang einen positiven Einfluss auf die Leistungsbilanz [Span et al., 2007] im Vergleich zu einem konventionellen thermoelektrischen Generator hat, konnte hier nicht eindeutig geklärt werden.

Wahrscheinlich empfiehlt sich eine weitere Reihe von Experimenten, bei denen die Querschnittsfläche des p-n Übergangs deutlich größer gewählt wird, sodass eventuell der Einfluss der thermisch generierten Ladungsträger stärker ausfällt.

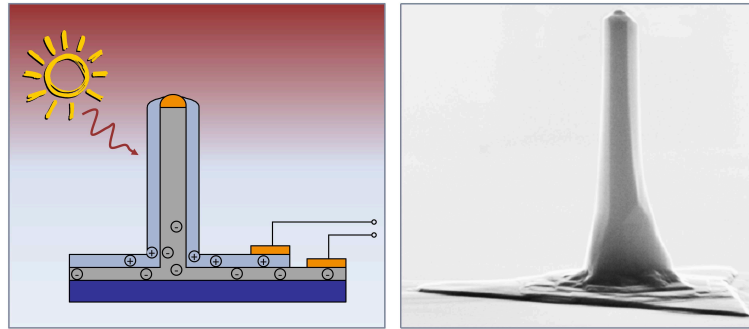
Obwohl der positive Einfluss des p-n Übergangs nicht eindeutig belegt werden konnte, ist der Nachweis erbracht, dass die Struktur an und für sich, zur thermoelektrischen Spannungserzeugung genutzt werden kann.

## 7. Ausblick

In Anbetracht der Tatsache, dass die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit eine experimentelle Machbarkeitsstudie ist, haben sich im Laufe der Arbeit eine Vielzahl von weiteren Fragestellungen entwickelt, mit Hilfe derer der Ausblick gestaltet werden soll.

Eine grundlegende Motivation der Arbeit ist die verbesserte Effizienz durch das Integrieren von p-n Übergängen [Span et al., 2007]. Ob und inwieweit der p-n Übergang den vorhergesagten positiven Einfluss hat, ob dieser eventuell vom Material oder von der Beschaffenheit des p-n Überganges abhängt, wurde in der Arbeit nicht ergründet. Mit Verweis auf die Entwicklung der Solarzellen ist es aber sicher denkbar, dass bestimmte Konzepte und Ideen adaptiert werden können, sodass sich die Effizienz thermoelektrischer Generatoren mit p-n Übergäng verbessert. Von verschiedenen siliziumbasierten Konzepten in der Photovoltaik werden Stromgenerationsraten in der Größenordnung 10 bis 50  $\text{mA}/\text{cm}^2$  berichtet [Green et al., 2012]. Diese Werte liegen drei Größenordnungen über denen, die für die theoretischen Berechnungen angenommen wurden, und zeigen damit noch einmal das Potential der p-n Struktur für die thermoelektrische Energieumwandlung.

Arbeiten in der Photovoltaik, aber auch in der Thermoelektrik, verweisen auf das Konzept, Nanodrähte für die jeweilige Anwendungen zu verwenden [Chen et al., 2010; Garnett et al., 2011; Markussen, 2012]. Möglicherweise bietet ein Nanodraht mit p-n Übergang entlang der Längsachse (Core-Shell-Struktur) die Möglichkeit,



**Abbildung 7.1.:** p-n Nanodrähte können genutzt werden um durch Absorption von Sonnenlicht Ladungsträger photovoltaisch zu trennen, aber auch um den dadurch entstehenden Temperaturgradienten thermoelektrisch zu nutzen.<sup>1</sup>

Energie, sowohl auf photovoltaischem Weg, als auch auf dem thermoelektrischen Weg aus dem Sonnenlicht zu generieren. Dieses Konzept ist in Abbildung 7.1. Damit ließe sich das optische Spektrum der Lichtes für photovoltaische Energieumwandlung nutzen. Ein durch die Absorption des Lichtes resultierender Temperaturgradient könnte im thermoelektrischen Sinne genutzt werden.

Ein weiterer, eingangs als motivierend dargestellter, Vorteil ist der, dass das System keine thermo-mechanischen Spannungen an der heißen Seite aufweisen sollte. Inwieweit diese Annahme zulässig ist, kann an dieser Stelle nicht beurteilt werden. Streng genommen handelt es sich bei der Art der p-n Übergänge im Temperaturgefälle um eine dem Bimetall ähnliche Konfiguration. Da kristalline Strukturen nicht über die Elastizität von Metallen verfügen, ist der Vorteil der thermo-mechanischen Stabilität nur gegeben, wenn die unterschiedlich dotierten Siliziumareale über die gleichen Wärmeausdehnungskoeffizienten verfügen. Da sich die Gefügestruktur im p- und n-dotierten Bereich durch die Kristallitgröße unterscheidet, könnte der p-n

---

<sup>1</sup>Abbildungen Übernommen vom Poster: A Nanowire Core/Shell Photovoltaik/Thermoelectric Device Concept *First International Conference on Materials for Energy* 2010, G. Schierning, A. Becker, A. Tchegho , I. Regolin, W. Prost, F.J. Tegude, R. Schmechel

---

Übergang eine mechanische Schwachstelle der gesamten Struktur darstellen.

In diesem Zusammenhang bietet es sich auch an, die elektronische Beschaffenheit des p-n Überganges erneut zu hinterfragen. In der Arbeit wurde das Konzept des abrupten p-n Übergangs nach Schottky verworfen. Anstelle dessen wird ein Durchmischen der Ladungsträger auf der Grundlage der Gaußschen Fehlerfunktion in Betracht gezogen. Da die Dotierstoffe einander kompensieren entsteht im elektronischen System am p-n Übergang ein linearer Konzentrationsgradient (vergl. Abbildung 5.11b, S. 99). Ausgehend von dieser Erkenntnis, könnte ein Modell mit einem linear verlaufenden p-n Übergang (linearly graded junction model [Sze, 1981, S. 81]) den p-n Übergang und den Verlauf des Seebeck-Koeffizienten noch besser beschreiben.

Im Modell des linear verlaufenden p-n Übergang ist die Breite der Raumladungszone, in der die thermisch angeregten Ladungsträger getrennt werden, maßgeblich vom Gradienten der Ladungsträgerkonzentration abhängig. Möglicherweise könnte ein weniger stark dotierter p- und n-Bereich eine bessere Generation von Ladungsträgern ermöglichen und Einbußen in der elektrischen Leitfähigkeit kompensieren.

Eine Fragestellung, die weniger den thermoelektrischen Generator, als wesentlich mehr den Sinterprozess betrifft, ergibt sich aus der Erkenntnis, dass der Peltier-Effekt an einer künstlich erschaffenen Grenzfläche, dem p-n Übergang, einen Einfluss hat. Wie verhält sich eine heterogene Partikelmischung? Ein Ansatz für leistungsfähige thermoelektrische Materialien ist das Herstellen von Heterokompositen z.B. Silizium-Germanium-Mischungen. Damit sollte an jeder Partikel-Partikel Grenzfläche zwischen dotiertem Silizium und dem Germanium der Peltier-Effekt auftreten und auf kleiner Längenskala den Sinterprozess beeinflussen.

Letztlich soll an dieser Stelle noch einmal angeregt werden die Funktionsweise des p-n TEG detaillierter zu verstehen. Ein konventioneller TEG kann in zwei Richtungen betrieben werden. Bei Anlegen einer Temperaturdifferenz kann der konventionel-

le Generator einen thermischen Wärmefluss in eine elektrische Leistung umwandeln. Umgekehrt kann bei Anlegen eines elektrischen Stromes der Generator als Wärmepumpe arbeiten. Der konventionelle thermoelektrische Generator ist reversibel. Aufgrund der Ausrichtung des p-n Übergangs am p-n TEG parallel zum Temperaturgradienten kann der p-n TEG nicht als Wärmepumpe genutzt werden. Hinsichtlich der Reversibilität der thermodynamischen Prozesse sind sich die beiden diskutierten Generatorstrukturen sehr unähnlich.



# Abbildungsverzeichnis

1.1. Entdeckung des Seebeck-Effekts durch Seebeck 1821 . . . . .	2
1.2. Vergleich der Generatorkonzepte . . . . .	5
2.1. Verdeutlichung des Onsagerbildes mit zwei Teilsystemen für zwei Strö- me . . . . .	10
2.2. Elektrischer Strom in Onsagerbild . . . . .	11
2.3. Seebeck-Effekt im Onsagerbild . . . . .	12
2.4. Wärmeleitfähigkeit im Onsagerbild . . . . .	14
2.5. Thomsonrelationen der thermoelektrischen Transportkoeffizienten . .	19
2.6. thermoelektrischen Koeffizienten am Beispiel von Konstantan . . . . .	20
3.1. Aufbau und elektrisches Ersatzschaltbild eines konventionellen TEG .	26
3.2. Konzept des thermoelektrischen Generators mit p-n Übergang . . . .	36
3.3. Stromwirbel im thermoelektrischen Generator mit p-n Übergang . . .	45
4.1. Vereinfachte Darstellung des stromaktivierten Sinterns . . . . .	51
4.2. Radiale Temperaturverteilung im Sintertiegel . . . . .	54
4.3. Druckverteilung und Verdichtungsverhältnis im Sintertiegel . . . . .	56
4.4. Tiegelfüllung für das Sintern von p-n Übergängen . . . . .	57
4.5. Probe nach dem Schleif- und Polierschritt . . . . .	59
4.6. Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten mit einer direkten Messung . .	61

4.7. Die indirekte Messmethode . . . . .	62
4.8. Möglichkeiten der Spannungsmessung bei der indirekten Methode . .	66
4.9. Beispiel-Messung des Seebeck-Koeffizienten . . . . .	68
4.10. Geometrie der Comsol Simulation . . . . .	71
4.11. Temperaturdifferenz an der Probe & Referenz . . . . .	72
4.12. Fehler Seebeckmessung in Abhängigkeit der Probendicke . . . . .	74
4.13. Orthogonale Temperaturdifferenz an der Probe . . . . .	74
4.14. Prinzip der orts aufgelösten Messung des Seebeck-Koeffizienten . . . .	77
5.1. Aufbau der Sinteranlage . . . . .	82
5.2. Peltier-Effekt beim Sintern . . . . .	83
5.3. Seebeck-Koeffizient an Ober- und Unterseite . . . . .	85
5.4. Ergebnisse aus der Modellierung des Peltier-Effektes beim Sintern . .	86
5.5. Peltier-Effekt beim Sintern von Schichtsystemen . . . . .	88
5.6. Sinterprotokoll für die Grenzflächenversinterung . . . . .	90
5.7. 3D Seebeckscan von Durchlass und Sperrrichtung versintertem Silizium	91
5.8. Konzept Abhängigkeiten Versinterung p-n Übergang . . . . .	92
5.9. p-n Übergang: Bandstruktur, Ladungsträgerkonzentration und Seebeck- Koeffizient . . . . .	95
5.10. Mischung der Partikel ohne Kompensation . . . . .	97
5.11. Mischung der Partikel mit Kompensation . . . . .	99
5.12. Messspitze real und effektiv . . . . .	102
5.13. Charakterisierung des p-n Übergangs zweier Proben mit entgegenge- setzter Sinterrichtung . . . . .	105
5.14. Lichtmikroskopische Aufnahme des p-n Überganges . . . . .	106
5.15. zusammengesetztes REM-Bild des p-n Überganges . . . . .	107
5.16. Unterschiede in der Mikrostruktur bei gesinterten p-n Übergängen . .	108

5.17. Diodenkennlinien der gesinterten p-n Übergänge . . . . .	110
5.18. Ersatzschaltbild des gesinterten p-n Überganges . . . . .	111
5.19. Auswertung der U-I Kennlinien . . . . .	112
5.20. Ersatzschaltbild des p-n TEG unter Vernachlässigung des p-n Über- gangs . . . . .	114
5.21. Ersatzschaltbild des p-n Übergangs einschließlich eines thermisch ge- nerierten Stromes . . . . .	117
5.23. Vergleich der Leistungsabgabe vom konventionellen TEG und dem p-n TEG . . . . .	118
5.24. Leistung in Abhängigkeit vom Parallelwiderstand . . . . .	119
5.25. Temperaturabhängigkeit der Spannung des p-n TEG am kalten Ende	121
5.26. unterschiedliche Probengeometrien für die thermoelektrische Charak- terisierung . . . . .	122
5.27. unipolarer Seebeck-Koeffizient . . . . .	123
5.28. Thermospannung am U-geformten p-n Übergang . . . . .	124
5.29. Spannungen in der Blockkonfiguration . . . . .	126
5.30. Thermospannung am offenen Ende der Block-Geometrie . . . . .	127
5.31. Anpassung der Thermospannung am offenen Ende der Block-Geometrie	129
5.32. Thermoströme in der U-Geometrie . . . . .	132
5.34. Demonstrator des thermoelektrischen Generators mit p-n Übergang	137
7.1. p-n Nanodrähte für thermoelektrische und photovoltaische Anwen- dungen . . . . .	144
D1. Temperaturdifferenz an der Probe . . . . .	D 1
E1. Parallel geschaltete Spannungsquellen mit Widerständen . . . . .	E 2
E2. Transformation der Spannungsquellen in Stromquellen . . . . .	E 2

E3.	Zusammenfassen je eine Stromquelle und einen Widerstand, anschließend Rücktransformation in eine Spannungsquelle . . . . .	E 3
F1.	Reproduzierbarkeit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie . . .	F 1
G2.	Energiedispersive Röntgenspektroskopie . . . . .	G 2
H1.	Temperaturabhängigkeit des Parallelwiderstands . . . . .	H 1

# Tabellenverzeichnis

4.1. Sinterparameter für die p-n Übergänge . . . . .	58
4.2. Seebeck-Koeffizienten verschiedener Metallen . . . . .	63
4.3. Genauigkeit der Messung des Seebeck-Koeffizienten . . . . .	69
4.4. Simulationsparameter . . . . .	71
5.1. Abschätzung des Temperaturgradienten durch den Peltier-Effekt . . .	84
5.2. Sinterprozessparameter . . . . .	85
5.3. Sinterparameter für die Versinterung von p- und n-dotierten Silizium	89
5.4. Vergleich der verschiedenen Sintermodelle für p-n Übergänge . . . .	101
5.5. Übergangsbreite durch EDX Messungen . . . . .	104
5.6. Parameter für die Metallisierung der gesinterten p-n Strukturen . . .	135



# Eigene Veröffentlichungen

- [Becker et al. 2012c] BECKER, A. ; R., Chavez ; N., Petermann ; G., Schierning ; R., Schmechel: A thermoelectric generator concept using a p-n junction: experimental proof of principle. In: *Journal of Electronic Materials* Eingereicht Juli 2012
- [Becker et al. 2012a] BECKER, A. ; ANGST, S. ; SCHMITZ, A. ; ENGENHORST, M. ; STOETZEL, J. ; GAUTAM, D. ; WIGGERS, H. ; WOLF, D. E. ; SCHIERNING, G. ; SCHMECHEL, R.: The effect of Peltier heat during current activated densification. In: *Applied Physics Letters* 101 (2012), Nr. 1, S. 013113
- [Becker u. a. 2012b] BECKER, A. ; SCHIERNING, G. ; THEISSMANN, R. ; MESETH, M. ; BENSON, N. ; SCHMECHEL, R. ; SCHWESIG, D. ; PETERMANN, N. ; WIGGERS, H. ; ZIOLKOWSKI, P.: A sintered nanoparticle p-n junction observed by a Seebeck microscan. In: *Journal of Applied Physics* 111 (2012), Nr. 5, S. 054320
- [Schierning u. a. 2011] SCHIERNING, G. ; THEISSMANN, R. ; STEIN, N. ; PETERMANN, N. ; BECKER, A. ; ENGENHORST, M. ; KESSLER, V. ; GELLER, M. ; BECKEL, A. ; WIGGERS, H. ; SCHMECHEL, R.: Role of oxygen on microstructure and thermoelectric properties of silicon nanocomposites. In: *Journal of Applied Physics* 110 (2011), S. 113515
- [Schierning u. a. 2010] SCHIERNING, G. ; CLAUDIO, T. ; THEISSMANN, R. ; STEIN,

N. ; PETERMANN, N. ; BECKER, A. ; DENKER, J. ; WIGGERS, H. ; HERMANN, R. P. ; SCHMECHEL, R.: Nanocrystalline silicon compacted by spark-plasma sintering: Microstructure and thermoelectric properties. In: *Materials Research Society Symposium Proceedings* Bd. 1267, 2010, S. 9–14. –



# Literaturverzeichnis

- [Apertet et al. 2012a] APERTET, Y. ; OUERDANE, H. ; GLAVATSKAYA, O. ; GOUPIL, C. ; LECOEUR, P.: Optimal working conditions for thermoelectric generators with realistic thermal coupling. In: *EPL (Europhysics Letters)* 97 (2012), Nr. 2, S. 28001
- [Apertet et al. 2012b] APERTET, Y. ; OUERDANE, H. ; GOUPIL, C. ; LECOEUR, Ph.: Thermoelectric internal current loops inside inhomogeneous systems. In: *Phys. Rev. B* 85 (2012), S. 033201
- [Becker et al. 2012a] BECKER, A. ; ANGST, S. ; SCHMITZ, A. ; ENGENHORST, M. ; STOETZEL, J. ; GAUTAM, D. ; WIGGERS, H. ; WOLF, D. E. ; SCHIERNING, G. ; SCHMECHEL, R.: The effect of Peltier heat during current activated densification. In: *Applied Physics Letters* 101 (2012), Nr. 1, S. 013113
- [Becker et al. 2012b] BECKER, A. ; SCHIERNING, G. ; THEISSMANN, R. ; MESETH, M. ; BENSON, N. ; SCHMECHEL, R. ; SCHWESIG, D. ; PETERMANN, N. ; WIGGERS, H. ; ZIOLKOWSKI, P.: A sintered nanoparticle p-n junction observed by a Seebeck microscan. In: *Journal of Applied Physics* 111 (2012), Nr. 5, S. 054320
- [Beekman et al. 2009] BEEKMAN, Matt ; BAITINGER, Michael ; BORRMANN, Horst ; SCHNELLE, Walter ; MEIER, Katrin ; NOLAS, George S. ; GRIN, Yu-

- ri: Preparation and Crystal Growth of  $\text{Na}_{24}\text{Si}_{136}$ . In: *Journal of the American Chemical Society* 131 (2009), S. 9642–9643
- [Bennett 2006] BENNETT, G. L.: Space nuclear power: Opening the final frontier. In: *Collection of Technical Papers - 4th International Energy Conversion Engineering Conference* Bd. 2, 2006, S. 1433–1449
- [Bennett et al. 2006] BENNETT, G. L. ; LOMBARDO, J. J. ; HEMLER, R. J. ; SILVERMAN, G. ; WHITMORE, C. W. ; AMOS, W. R. ; JOHNSON, E. W. ; SCHOCK, A. ; ZOCHER, R. W. ; KEENAN, T. K. ; HAGAN, J. C. ; ENGLEHART, R. W.: Mission of daring: The general-purpose heat source radioisotope thermoelectric generator. In: *Collection of Technical Papers - 4th International Energy Conversion Engineering Conference* Bd. 1, 2006, S. 720–742
- [Bian et al. 2005] BIAN, Zhixi ; SHAKOURI, Ali ; SHI, Li ; LYEO, Ho-Ki ; C.K.SHIH: 3D modelling of nanoscale Seebeck measurement scanning thermoelectric microscopy. In: *Applied Physics Letters* 87 (2005), S. 816–818
- [Böttner et al. 2006] BÖTTNER, H. ; CHEN, G. ; VENKATASUBRAMANIAN, R.: Aspects of Thin-Film Superlattice Thermoelectric Materials, Devices, and Applications. In: *MRS Bulletin* 31 (2006), S. 211
- [Boukai et al. 2008] BOUKAI, A.I. ; BUNIMOVICH, Y. ; TAHIR-KHELI, J. ; YU, J.-K. ; III, Goddard ; W.A., J.R.: Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials. In: *Nature* 451 (2008), S. 168–171
- [Bux et al. 2009] BUX, S.K. ; BLAIR, R.G. ; GOGNA, P.K. ; LEE, H. ; CHEN, G. ; DRESSELHAUS, M.S. ; KANER, R.B. ; FLEURIAL, J.-P.: Nanostructured bulk silicon as an effective thermoelectric material. In: *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009), Nr. 15, S. 2445–2452

- [Callen 1948] CALLEN, Herbert B.: The Application of Onsager's Reciprocal Relations to Thermoelectric, Thermomagnetic, and Galvanomagnetic Effects. In: *Phys. Rev.* 73 (1948), Jun, S. 1349–1358
- [Chen et al. 2010] CHEN, X. ; WANG, Y. ; MA, Y.: High thermoelectric performance of Ge/Si core-shell nanowires: First-principles prediction. In: *Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010), Nr. 19, S. 9096–9100
- [Dresselhaus et al. 2007] DRESSELHAUS, M.S. ; CHEN, G. ; TANG, M.Y. ; YANG, R. ; LEE, H. ; WANG, D. ; REN, Z. ; FLEURIAL, J.-P. ; GOGNA, P.: New directions for low-dimensional thermoelectric materials. In: *Advanced Materials* 19 (2007), Nr. 8, S. 1043–1053
- [Fu et al. 2011] FU, D. ; LEVANDER, A. X. ; ZHANG, R. ; AGER, J. W. ; WU, J.: Electrothermally driven current vortices in inhomogeneous bipolar semiconductors. In: *Phys. Rev. B* 84 (2011), S. 045205
- [Furlong und Wahlquist 1999] FURLONG, R.R. ; WAHLQUIST, E.J.: U.S. space missions using radioisotope power systems. In: *Nuclear News* 42 (1999), Nr. 5, S. 1
- [Garnett et al. 2011] GARNETT, E. C. ; BRONGERSMA, M. L. ; CUI, Y. ; MCGEEHEE, M. D.: *Annual Review of Materials Research*. Bd. 41: *Nanowire solar cells*. 2011. – 269–295 S
- [Gerhard A. Weißler 1978] GERHARD A. WEISSLER: *Untersuchungen zum Widerstandssintern in nichtleitenden Pressformen*, Gesamthochschule Kassel, Dissertation, 1978
- [Goldsmid und Sharp 1999] GOLDSMID, H.J. ; SHARP, J.W.: Estimation of the

- thermal band gap of a semiconductor from Seebeck measurements. In: *J. Electron. Mater.* 28 (1999), Nr. 7, S. 869–872
- [Green et al. 2012] GREEN, Martin A. ; EMERY, Keith ; HISHIKAWA, Yoshihiro ; WARTA, Wilhelm ; DUNLOP, Ewan D.: Solar cell efficiency tables (version 39). In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 20 (2012), Nr. 1, S. 12–20. – ISSN 1099-159X
- [Gurevich et al. 1995] GUREVICH, Yu. G. ; TITOV, O. Y. ; LOGVINOV, G. N. ; LYUBIMOV, O. I.: Nature of the thermopower in bipolar semiconductors. In: *Phys. Rev. B* 51 (1995), S. 6999–7004
- [Hagelstein und Kucheroov 2002] HAGELSTEIN, P. L. ; KUCHEROV, Y.: Enhanced figure of merit in thermal to electrical energy conversion using diode structures. In: *Applied Physics Letters* 81 (2002), Nr. 3, S. 559–561
- [Harman et al. 2000] HARMAN, T.C. ; TAYLOR, P.J. ; SPEARS, G.L. ; WALSH, M.P.: Thermoelectric Quantum-Dot Superlattices with High ZT. In: *J. Electron. Mater.* 29 (2000), S. 1
- [Haynes 2011] HAYNES, William: *Crc Handbook of Chemistry and Physics, 92nd Edition*. Boca Raton : CRC Press, 2011. – ISBN 1439855110
- [Heikes und Ure 1961] HEIKES, R.R. ; URE, R.W. *Thermoelectricity: Science and engineering*. Interscience Publishers, 1961
- [Hochbaum 2008] HOCHBAUM, Chen R. Delgado R.D. Liang W. Garnett E.C. Najarian M. Majumdar A. Yang P.: Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires. In: *Nature* 451 (2008), Nr. 7175, S. 163–167

- [Hou et al. 2011] HOU, Q. R. ; GU, B. F. ; CHEN, Y. B. ; HE, Y. J.: Phonon-drag effect of ultra-thin FeSi 2 and MnSi 1.7/FeSi 2 films. In: *Modern Physics Letters B* 25 (2011), Nr. 22, S. 1829–1838
- [Iwanaga et al. 2011] IWANAGA, S. ; TOBERER, E.S. ; LALONDE, A. ; SNYDER, G.J.: A high temperature apparatus for measurement of the Seebeck coefficient. In: *Review of Scientific Instruments* 82 (2011), Nr. 6
- [Keawprak et al. 2005] KEAWPRAK, N. ; SUN, Z.M. ; HASHIMOTO, H. ; BARSOUM, M.W.: Effect of sintering temperature on the thermoelectric properties of pulse discharge sintered  $(Bi_{0.24}Sb_{0.76})_2Te_3$  alloy. In: *J. Alloys Compd.* 397 (2005), Nr. 1-2, S. 236–244
- [Kettemann und Guillemoles 2002] KETTEMANN, S. ; GUILLEMOLES, J. F.: Thermoelectric field effects in low-dimensional structure solar cells. In: *Physica E* 14 (2002), Nr. 1-2, S. 101–106
- [Kim et al. 2007] KIM, Kyeongtae ; PARK, Jisang ; KIM, Sun U. ; KWON, Ohmyoung ; LEE, Joon S. ; PARK, Seungho H. ; CHOI, Young K.: Thermopower profiling of a silicon p-n junction. In: *Applied Physics Letters* 90 (2007), Nr. 4, S. 043107
- [Knipping et al. 2004] KNIPPING, J. ; WIGGERS, H. ; RELLINGHAUS, B. ; ROTH, P. ; KONJHODZIC, D. ; MEIER, C.: Synthesis of high purity silicon nanoparticles in a low pressure microwave reactor. In: *J. Nanosci. Nanotechnol.* 4 (2004), Nr. 6, S. 1039–1044
- [Kondo et al. 2008] KONDO, T. ; KURAMOTO, T. ; KODERA, Y. ; OHYANAGI, M. ; MUNIR, Z.A.: Influence of pulsed DC current and electric field on growth

- of carbide ceramics during spark plasma sintering. In: *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi/Journal of the Ceramic Society of Japan* 116 (2008), Nr. 1359, S. 1187–1192
- [Kraemer et al. 2011] KRAEMER, D. ; POUDEL, B. ; FENG, H.-P. ; CAYLOR, J.C. ; YU, B. ; YAN, Ma Y. ; WANG, X. ; WANG, D. ; MUTO, A. ; MCENANEY, K. ; CHIESA, M. ; REN, Z. ; CHEN, G.: High-performance flat-panel solar thermoelectric generators with high thermal concentration. In: *Nature Materials* 10 (2011), S. 532–538
- [Kuchеров et al. 2005] KUCHEROV, Y. ; HAGELSTEIN, P. ; SEVASTYANENKO, V. ; BROWN, H. L. ; GURUSWAMY, S. ; WINGERT, W.: Importance of barrier layers in thermal diodes for energy conversion. In: *Journal of Applied Physics* 97 (2005), Nr. 9
- [Kumpeerapun 2007] KUMPEERAPUN, Kosalathip V. Scherrer H. Dauscher A. Onreabroy W. Sripichai I.: Fabrication of p-n junctions of Bi-Sb-Te thermoelectric materials. In: *International Conference on Thermoelectrics, ICT, Proceedings*, 2007, S. 42–44
- [Landau et al. 1984] LANDAU, L.D.; LIFŠIC, E.M.; PITAEVSKII, L.P. *Electrodynamics of continuous media*. 2. Butterworth Heinemann, 1984 (Teoretičeskaja fizika)
- [Lyeo et al. 2004] LYEO, H. K. ; KHAJETOORIANS, A. A. ; SHI, L. ; PIPE, K. P. ; RAM, R. J. ; SHAKOURI, A. ; SHIH, C. K.: Profiling the thermoelectric power of semiconductor junctions with nanometer resolution. In: *Science* 303 (2004), Nr. 5659, S. 816–818

- [Majumdar 1999] MAJUMDAR, A.: Scanning thermal microscopy. In: *Annual Review of Materials Science* 29 (1999), S. 505–585
- [Markussen 2012] MARKUSSEN, Troels: Surface Disordered Ge–Si Core–Shell Nanowires as Efficient Thermoelectric Materials. In: *Nano Letters* 12 (2012), Nr. 9, S. 4698–4704
- [Martin et al. 2010] MARTIN, J. ; TRITT, T. ; UHER, C.: High temperature Seebeck coefficient metrology. In: *Journal of Applied Physics* 108 (2010)
- [Meseth et al. 2012] MESETH, M. ; ZIOLKOWSKI, P. ; SCHIERNING, G. ; THEISSMANN, R. ; PETERMANN, N. ; WIGGERS, H. ; BENSON, N. ; SCHMECHEL, R.: The realization of a pn-diode using only silicon nanoparticles. In: *Scripta Materialia* 67 (2012), Nr. 3, S. 265–268
- [Mingo et al. 2009] MINGO, N. ; HAUSER, D. ; KOBAYASHI, N.P. ; PLISSONNIER, M. ; SHAKOURI, A.: Nanoparticle-in-alloy approach to efficient thermoelectrics: Silicides in SiGe. In: *Nano Lett.* 9 (2009), Nr. 2, S. 711–715
- [Minnich et al. 2009] MINNICH, A.J. ; DRESSELHAUS, M.S. ; REN, Z.F. ; CHEN, G.: Bulk nanostructured thermoelectric materials: Current research and future prospects. In: *Energy and Environmental Science* 2 (2009), Nr. 5, S. 466–479
- [Mizoshiri et al. 2012] MIZOSHIRI, M. ; MIKAMI, M. ; OZAKI, K. ; KOBAYASHI, K.: Thin-film thermoelectric modules for power generation using focused solar light. In: *Journal of Electronic Materials* 41 (2012), Nr. 6, S. 1713–1719
- [Mott und Jones 1958] MOTT, N. F. ; JONES, H.: *The THEORY of the PROPERTIES of METALS and ALLOYS*. Dover Publications, 1958
- [Muta et al. 2005] MUTA, H. ; YAMAGUCHI, T. ; KUROSAKI, K. ; YAMANAKA, S.: Thermoelectric properties of ZrNiSn based half Heusler compounds. In:

- International Conference on Thermoelectrics, ICT, Proceedings* Bd. 2005, 2005, S. 339–342
- [Nakwaski 1983] NAKWASKI, W: Peltier coefficient in degenerate and non-degenerate semiconductors. In: *ELECTRON. TECHNOL.* 14 (1983), S. 81–99
- [Nolas et al. 2001] NOLAS, G. S. ; SHARP, J. ; GOLDSMID, H. J.: *Thermoelectrics Basic Principles and New Materials Developments*. Springer, 2001 (Springer series in materials science)
- [Onsager 1931a] ONSAGER, Lars: Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I. In: *Phys. Rev.* 37 (1931), S. 405–426
- [Onsager 1931b] ONSAGER, Lars: Reciprocal Relations in Irreversible Processes. II. In: *Phys. Rev.* 38 (1931), S. 2265–2279
- [Parrott 1996] PARROTT, J. E.: Thermodynamic theory of transport processes in semiconductors. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 43 (1996), Nr. 5, S. 809–826
- [Petermann et al. 2011] PETERMANN, Nils ; STEIN, Niklas ; SCHIERNING, Gabi ; THEISSMANN, Ralf ; WIGGERS, Harmut: Plasma synthesis of nanostructures for improved thermoelectric properties. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 44 (2011), S. 174034
- [Pichanusakorn und Bandaru 2010] PICHANUSAKORN, P. ; BANDARU, P.: Nanostructured thermoelectrics. In: *Materials Science and Engineering R: Reports* 67 (2010), Nr. 2-4, S. 19–63
- [Pipe 2002] PIPE, Ram R.J. Shakouri A.: Bias-dependent Peltier coefficient and internal cooling in bipolar devices. In: *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 66 (2002), Nr. 12, S. 1253161–12531611



- [Platzek et al. 2005] PLATZEK, D. ; KARPINSKI, G. ; STIEWE, C. ; ZIOLKOWSKI, P. ; DRASAR, C. ; MÜLLER, E.: Potential-Seebeck-Microprobe(PSM): Measuring the spatial resolution of the seebeck coefficient and the electric potential, 2005, S. 13–16
- [Rahaman 2003] RAHAMAN, N.: *Ceramic Processing and Sintering*. 2. M. Dekker, 2003 (Materials engineering). – ISBN 9780824756154
- [Räthel et al. 2009] RÄTHEL, J. ; HERRMANN, M. ; BECKERT, W.: Temperature distribution for electrically conductive and non-conductive materials during Field Assisted Sintering (FAST). In: *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009), Nr. 8, S. 1419–1425
- [Rowe 2006] ROWE, D.M. (Hrsg.): *Thermoelectrics handbook: macro to nano*. CRC/Taylor & Francis, 2006
- [Schierning et al. 2010] SCHIERNING, G. ; CLAUDIO, T. ; THEISSMANN, R. ; STEIN, N. ; PETERMANN, N. ; BECKER, A. ; DENKER, J. ; WIGGERS, H. ; HERMANN, R. P. ; SCHMECHEL, R.: Nanocrystalline silicon compacted by spark-plasma sintering: Microstructure and thermoelectric properties. In: *Materials Research Society Symposium Proceedings* Bd. 1267, 2010, S. 9–14
- [Schierning et al. 2011] SCHIERNING, G. ; THEISSMANN, R. ; STEIN, N. ; PETERMANN, N. ; BECKER, A. ; ENGENHORST, M. ; KESSLER, V. ; GELLER, M. ; BECKEL, A. ; WIGGERS, H. ; SCHMECHEL, R.: Role of oxygen on microstructure and thermoelectric properties of silicon nanocomposites. In: *Journal of Applied Physics* 110 (2011), S. 113515
- [Schwesig et al. 2011] SCHWESIG, D. ; SCHIERNING, G. ; THEISSMANN, R. ; STEIN, N. ; PETERMANN, N. ; WIGGERS, H. ; SCHMECHEL, R. ; WOLF, D. E.: From

- nanoparticles to nanocrystalline bulk: percolation effects in field assisted sintering of silicon nanoparticles. In: *Nanotechnology* 22 (2011), Nr. 13, S. 135601
- [Seebeck 2011]    SEEBECK, Thomas J.: *Magnetische Polarisierung der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz*. Nabu Public Domain Reprints, 2011
- [Shockley und Queisser 1961]    SHOCKLEY, W. ; QUEISSER, H.J.: Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. In: *Journal of Applied Physics* 32 (1961), Nr. 3, S. 510–519
- [Snyder und Toberer 2008]    SNYDER, G.J. ; TOBERER, E.S.: Complex thermoelectric materials. In: *Nat. Mater.* 7 (2008), Nr. 2, S. 105–114
- [Span et al. 2007]    SPAN, G. ; WAGNER, M. ; GRASSER, T. ; HOLMGREN, L.: Miniaturized TEG with thermal generation of free carriers. In: *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters* 1 (2007), Nr. 6, S. 241–243
- [Span et al. 2006]    SPAN, G. ; WAGNER, M. ; HOLZER, S. ; GRASSER, T.: Thermoelectric power conversion using generation of electron-hole pairs in large area p-n junctions. In: *International Conference on Thermoelectrics, ICT, Proceedings*, 2006, S. 23–28
- [Stein et al. 2011]    STEIN, N. ; PETERMANN, N. ; THEISSMANN, R. ; SCHIERNING, G. ; SCHMECHEL, R. ; WIGGERS, H.: Artificially nanostructured n-type SiGe bulk thermoelectrics through plasma enhanced growth of alloy nanoparticles from the gas phase. In: *J. Mater. Res.* 26 (2011), Nr. 15, S. 1872–1878
- [Sze 1981]    SZE, S.M. *Physics of Semiconductor Devices*. 2. Wiley-Interscience, 1981 (Wiley-Interscience publication)

- [Tavkhelidze 2009] TAVKHELIDZE, A.: Large enhancement of the thermoelectric figure of merit in a ridged quantum well. In: *Nanotechnology* 20 (2009), Nr. 40, S. 1
- [Vanmeensel et al. 2005] VANMEENSEL, K. ; LEPTEV, A. ; HENNICKE, J. ; VLEUGELS, J. ; BIEST, O. V. der: Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering. In: *Acta Mater.* 53 (2005), S. 4379–88
- [Vashaee und Shakouri 2004] VASHAEE, D. ; SHAKOURI, A.: Improved thermoelectric Power Factor in Metal-Based superlattices. In: *Phys. Rev. B* 92 (2004), S. 106103
- [Venkatasubramanian 2001] VENKATASUBRAMANIAN, Siivola E. Colpitts T. O’Quinn B.: Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. In: *Nature* 413 (2001), Nr. 6856, S. 597–602
- [Vineis et al. 2010] VINEIS, C. J. ; SHAKOURI, A. ; MAJUMDAR, A. ; KANATZIDIS, M. G.: Nanostructured thermoelectrics: Big efficiency gains from small features. In: *Advanced Materials* 22 (2010), Nr. 36, S. 3970–3980
- [Wagner et al. 2007] WAGNER, M. ; SPAN, G. ; HOLZER, S. ; GRASSER, T.: Thermoelectric power generation using large-area Si/SiGe pn-junctions with varying Ge content. In: *Semiconductor Science and Technology* 22 (2007), Nr. 1, S. S173–S176
- [Wagner et al. 2006] WAGNER, M. ; SPAN, G. ; HOLZER, S. ; PALANKOVSKI, V. ; TRIEBL, O. ; GRASSER, T.: Power output improvement of silicon-germanium thermoelectric generators. In: *ECS Transactions* Bd. 3, 2006, S. 1151–1162
- [Wood et al. 1988] WOOD, C. ; CHMIELEWSKI, A. ; ZOLTAN, D.: Measurement

- of Seebeck coefficient using a large thermal gradient. In: *Review of Scientific Instruments* 59 (1988), Nr. 6, S. 951–954
- [Würfel 2000] WÜRFEL, Peter: *Physik der Solarzellen*. 2. Spektrum Akademischer Verlag, 2000
- [Xie et al. 2003a] XIE, G. ; OHASHI, O. ; SONG, M. ; FURUYA, K. ; NODA, T.: Behavior of oxide film at the interface between particles in sintered Al powders by pulse electric-current sintering. In: *Metall. Mater. Trans A* 34 (2003), S. 699–703
- [Xie et al. 2003b] XIE, G. ; OHASHI, O. ; YAMAGUCHE, N. ; SONG, M. ; MITSUISHI, K. ; FURUYA, K. ; NODA, T.: Behavior of oxide film at interface between particles of Al-Mg alloy powder compacts prepared by pulse electric intering. In: *Japan J. Appl. Phys* 42 (2003), S. 4725–8
- [Yang et al. 2001] YANG, J. Y. ; AIZAWA, T. ; YAMAMOTO, A. ; OHTA, T.: Effects of interface layer on thermoelectric properties of a pn junction prepared via the BMA-HP method. In: *Materials Schence and Engineering* 85 (2001), S. 34–37
- [Yazawa und Shakouri 2011] YAZAWA, K. ; SHAKOURI, A.: Cost-efficiency trade-off and the design of thermoelectric power generators. In: *Environmental Science and Technology* 45 (2011), Nr. 17, S. 7548–7553
- [Zhou und Yang 2011] ZHOU, J. ; YANG, R.: Qunatum and classical thermoelectric tranport in qunatum dor nanocomposites. In: *Journal of Applied Physics* 110 (2011), S. 084317
- [Zide et al. 2005] ZIDE, J.M. ; KLENOV, D.O. ; STEMMER, S. ; GOSSARD, A.C. ; ZENG, G. ; BOWERS, J.E. ; VASHAEE, D. ; SHAKOURI, A.: Thermoelectric power factor in semiconductors with buried epitaxial semimetallic nanoparticles. In: *Applied Physics Letters* 87 (2005), Nr. 11, S. 1–3

- [Ziolkowski et al. 2006] ZIOLKOWSKI, P. ; KARPINSKI, G. ; PLATZEK, D. ; STIEWE, C. ; MÜLLER, E.: Application Overview of the Potential Seebeck Microscope. In: *25th International Conference on Thermoelectrics, 2006*, 2006

## Danksagung

Ich danke meinen Betreuern Prof. Dr. Roland Schmechel und Dr. Gabi Schierning für die fachlichen Ratschläge, inspirierenden Diskussionen und ihre Korrekturvorschläge, die für das Anfertigen der vorliegenden Arbeit notwendig waren.

Roland, dir gebührt ein besonderer Dank, weil deine Tür jederzeit geöffnet gewesen ist. Bewundernswert fand ich, dass du nie eine Diskussion mit “Weil das so ist!!!” beendet hast, und dich auch von anderen Gedanken überzeugen ließest.

Gabi, ich danke dir auch für deine vielseitige und ausdauernde Geduld die du mitgebracht hast. Von dir habe ich gelernt, dass die Welt nicht nur kubisch ist, was ich persönlich sehr bedauere.

Für die Arbeit wurden eine Reihe von Experimenten vorgenommen, deren Realisierung ohne die technische Unterstützung der “Men in Black” nicht möglich gewesen wäre. Daher gilt der Dank an dieser Stelle auch Christoph Kleinert und Felix Bensel für ihre Beratung und Umsetzung von Vakuummessplätzen. Danke auch dafür, dass ich nun Jonny Cash höre.

Für die Unterstützung bei chemischen Problemen und Prozessen danke ich Martin Dehnen.

Für den kollegialen Zusammenhalt, den unzähligen sinnlosen aber spaßigen, gesellschaftskritischen und auch den naturwissenschaftlich - philosophischen Diskussionen möchte ich mich bei meinen Kollegen und ehemaligen Kollegen, Markus Engenhorst, Victor Kessler, Ruben Chavez und Niklas Stein bedanken. Vor allem danke ich euch dafür, dass ich morgens meist ungestört arbeiten konnte.

Für ein Vielzahl von Diskussionen über p-n Übergänge und Mechanismen der Photovoltaik danke ich Niels Benson und seinen Mitarbeitern. Für den unerschöpflichen Beistand bei mathematischen Problemen danke ich Claudia Busch.

Des Weiteren gilt mein Dank Prof Dr. Wolf und Sebastian Angst mit deren Zu-

sammenarbeit der Einfluss des Peltier-Effektes beim Sintern erkannt werden konnte. An dieser Stelle soll auch Nils Petermann für die Partikelsynthese (Petermanns Premium), Devendraprakash Gautam für die Unterstützung beim Sintern und Andreas Schmitz sowie Pawel Ziolkowski für die orts aufgelösten Messungen des Seebeck-Koeffizienten gedankt werden.

Weiterhin danke ich Julia Stötzel für ihre sehr engagierte Forschung im Rahmen ihrer Diplomarbeit, in der sehr gute Mikrostrukturanalysen entstanden sind, die erheblich zum Verständnis für das Stromsintern beigetragen haben.

Für die betreuende Unterstützung bei einer Vielzahl von Comsolsimulationen möchte ich mich bei David Schäfer bedanken.

Der letzter Dank gilt allen denen, die sich meist sehr weit entfernt befanden, meinen Freunden aus Neuenhagen und Potsdam, meiner Familie, meinen Eltern Andrea und Frank und meiner Freundin Anne. Danke für euer bedingungsloses Verständnis und eure Liebe. Ohne euch hätte mir eine wichtige Motivationsquelle gefehlt. Ich hoffe, die vergangenen drei Jahre wieder aufarbeiten zu können.

Herzlichen Dank.

## **Lebenslauf: Dipl.-Phys. André Becker**

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.



# Anhang

## A. Identitäten zur Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit nach Onsager

Grundannahme für die folgenden zwei Rechnungen sind, dass die Variation ( $\Delta T$ ,  $\Delta\mu$ ) der Temperatur und des elektro-chemischen Potentials klein im Vergleich zu deren Mittelwerten ( $T$ ,  $\mu$ ) sind.

Ziel: zeige das der folgende Zusammenhang gültig ist:  $T_2^{-1} - T_1^{-1} = -\Delta T \cdot T^{-2}$

$$\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_2 T_1} \quad (\text{A.1})$$

$$= -\frac{\Delta T}{\left(T - \frac{\Delta T}{2}\right) \left(T + \frac{\Delta T}{2}\right)} \quad (\text{A.2})$$

$$= -\frac{\Delta T}{T^2 - \frac{(\Delta T)^2}{4}} \quad (\text{A.3})$$

$$\approx -\frac{\Delta T}{T^2} \quad (\text{A.4})$$

Ziel: zeige das der folgende Zusammenhang gültig ist:

$$\mu_2 T_2^{-1} - \mu_1 T_1^{-1} = q \Delta U T^{-1} - \mu \Delta T \cdot T^{-2}$$

$$\frac{\mu_2}{T_2} - \frac{\mu_1}{T_1} = \frac{\mu_2 T_1 - \mu_1 T_2 + \mu_2 T_2 - \mu_1 T_2}{T_2 T_1} \quad (\text{A.5})$$

$$= \frac{\mu_2 (T_1 - T_2) + T_2 (\mu_2 - \mu_1)}{T_2 T_1} \quad (\text{A.6})$$

$$= -\mu_2 \frac{\Delta T}{T^2} + \frac{\Delta \mu}{T_1} \quad (\text{A.7})$$

$$= -\left(\mu + \frac{\Delta \mu}{2}\right) \frac{\Delta T}{T^2} + \frac{T + \frac{\Delta T}{2}}{T^2} \Delta \mu \quad (\text{A.8})$$

$$\approx -\mu \frac{\Delta T}{T^2} + \frac{1}{T} \Delta \mu \approx -\mu \frac{\Delta T}{T^2} - \frac{e_0}{T} \Delta U \quad (\text{A.9})$$

## B. Die Effizienz eines konventionellen thermoelektrischen Generators

Der Wirkungsgrad eines thermoelektrischen Generators ergibt sich aus dem Quotienten der bereitgestellten elektrischen Leistung und der an der warmen Seite in das System eingekoppelten Wärmeleistung.

$$\eta = \frac{P_E}{\dot{Q}} \quad (\text{B.1})$$

$$= \frac{I^2 R_L}{\alpha T_H I - \frac{1}{2} I^2 R + K \Delta T} \quad (\text{B.2})$$

Der elektrische Strom im Generator ist durch den Innenwiderstand  $R$  und die Last  $R_L$  definiert.  $I = \alpha \Delta T / (R + R_L)$ . Der thermische Strom ist durch den Wärmeleitwert  $K$  und die Temperaturdifferenz festgelegt.

$$\eta = \frac{\frac{\alpha^2 \Delta T^2}{(R + R_L)^2} R_L}{\alpha^2 \frac{T_H \Delta T}{R + R_L} - \frac{1}{2} \alpha^2 \Delta T^2 \frac{R}{(R + R_L)^2} + K \Delta T} \quad (\text{B.3})$$

$$= \frac{\frac{\Delta T}{T_H} \frac{R_L}{R} \frac{1}{\frac{1}{R(R + R_L)} - \frac{1}{2} \frac{\Delta T}{T_H} \frac{1}{(R + R_L)^2} + \frac{K}{\alpha^2 T_H R}}}{\frac{\Delta T}{T_H} \frac{R_L}{R} \frac{1}{\frac{R + R_L}{R} - \frac{1}{2} \frac{\Delta T}{T_H} + \frac{K R}{\alpha^2 T_H} \frac{(R + R_L)^2}{R^2}}} \quad (\text{B.4})$$

$$= \frac{\frac{\Delta T}{T_H} \frac{R_L}{R} \frac{1}{\frac{R + R_L}{R} - \frac{1}{2} \frac{\Delta T}{T_H} + \frac{K R}{\alpha^2 T_H} \frac{(R + R_L)^2}{R^2}}}{\frac{\Delta T}{T_H} \frac{R_L}{R} \frac{1}{\frac{R + R_L}{R} - \frac{1}{2} \frac{\Delta T}{T_H} + \frac{K R}{\alpha^2 T_H} \frac{(R + R_L)^2}{R^2}}} \quad (\text{B.5})$$

$$(\text{B.6})$$

Das Widerstandsverhältnis  $R_L/R = s$  wird substituiert.

$$\eta = \underbrace{\frac{\Delta T}{T_H}}_{\eta_{\text{Carnot}}} s \frac{1}{(1 + s) - \frac{1}{2} \frac{\Delta T}{T_H} + \frac{K R}{\alpha^2 T_H} (1 + s)^2} \quad (\text{B.7})$$

Für die maximale Generatoreffizienz müssen zwei Bedingungen erfüllt sein. Das Widerstandsverhältnis  $s$  ist mit  $\frac{\partial \eta}{\partial s} = 0$  zu maximieren. Dies ist mit der folgenden Bedingung der Fall:

$$s = s_{\text{opt}} = \sqrt{1 + z \frac{T_h + T_k}{2}} \quad (\text{B.8})$$

Weiterhin muss das Produkt  $RK$  minimal sein. Mit  $z = \frac{\alpha^2}{RK_{\text{opt}}} = (s_{\text{opt}}^2 - 1) \frac{2}{T_h + T_k}$  lässt sich für die maximale Generatoreffizienz der folgende Ausdruck aufstellen:

$$\eta = \eta_{\text{Carnot}} \frac{s_{\text{opt}}}{1 + s_{\text{opt}} - \frac{T_h - T_k}{2T_h} + \frac{(1 + s_{\text{opt}})^2}{T_h(s_{\text{opt}}^2 - 1) \frac{2}{T_h + T_k}}} \quad (\text{B.9})$$

$$= \eta_{\text{Carnot}} \frac{s_{\text{opt}}}{s_{\text{opt}} + \frac{1}{2} + \frac{T_k}{2T_h} + \frac{(1 + s_{\text{opt}})(T_h + T_k)}{2T_h(s_{\text{opt}} - 1)}} \quad (\text{B.10})$$

$$= \eta_{\text{Carnot}} \frac{2s_{\text{opt}}T_h(s_{\text{opt}} - 1)}{2T_hs_{\text{opt}}(s_{\text{opt}} - 1) + T_h(s_{\text{opt}} - 1) + T_k(s_{\text{opt}} - 1) + (1 + s_{\text{opt}})(T_h + T_k)} \quad (\text{B.11})$$

$$= \eta_{\text{Carnot}} \frac{s_{\text{opt}} - 1}{s_{\text{opt}} + \frac{T_k}{T_h}} \quad (\text{B.12})$$

$$(\text{B.13})$$

Mit  $\frac{T_h + T_k}{2} = \bar{T}$  folgt für die maximierte Generatoreffizienz:

$$\eta = \eta_{\text{Carnot}} \frac{\sqrt{1 + z\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + z\bar{T}} + \frac{T_k}{T_h}} \quad (\text{B.14})$$

## C. Theorie des Seebeck-Koeffizienten für degenerierte Ladungsträgersysteme

$$\alpha = -\frac{\pi^2}{3e_0} k_B^2 T \left. \frac{\sigma'}{\sigma} \right|_{E=\mu} \quad (\text{C.1})$$

$$\sigma = \sigma(E) = e_0^2 \tau(E) v^2(E) \cdot D(E) \quad (\text{C.2})$$

$$v^2(E) = \frac{2E}{m^*} \quad (\text{C.3})$$

$$D(E) = k\sqrt{E} \quad (\text{C.4})$$

$$\sigma(E) = e_0^2 \tau(E) \frac{2E}{m^*} \cdot k\sqrt{E} \quad (\text{C.5})$$

$$\frac{d\sigma}{dE} = \frac{\partial \tau}{\partial E} e_0^2 \frac{2E}{m^*} \cdot k\sqrt{E} + e_0^2 \tau(E) \frac{2}{m^*} \cdot k\sqrt{E} + e_0^2 \tau(E) \frac{E}{m^*} \cdot \frac{k}{\sqrt{E}} \quad (\text{C.6})$$

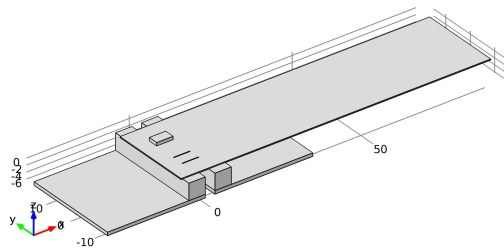
$$= \frac{\partial \tau}{\partial E} e_0^2 \frac{2E}{m^*} \cdot k\sqrt{E} + e_0^2 \tau(E) \frac{2}{m^*} \cdot k\sqrt{E} + e_0^2 \tau(E) \frac{\sqrt{E}}{m^*} \cdot k \quad (\text{C.7})$$

$$= \frac{e_0^2 k \sqrt{E}}{m^*} (2E\tau' + 3\tau) \quad (\text{C.8})$$

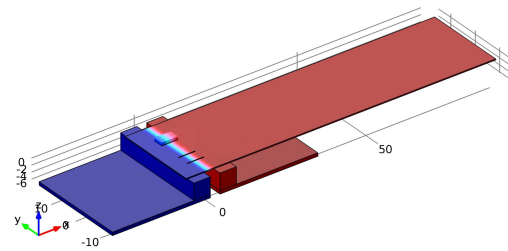
$$\frac{\frac{d\sigma}{dE}}{\sigma} = \frac{\tau'}{\tau} + \frac{3}{2E} \quad (\text{C.9})$$

$$\alpha = -\frac{\pi^2}{3e_0} k_B^2 T \left( \frac{\tau'}{\tau} + \frac{3}{2\mu} \right) \quad (\text{C.10})$$

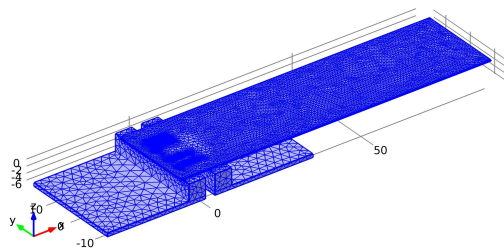
## D. FEM-Simulation Seebeckmessplatz



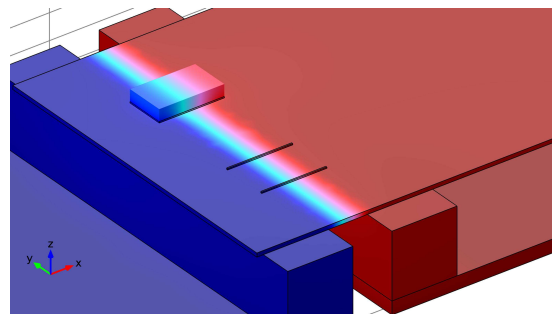
(a) implementierte Geometrie



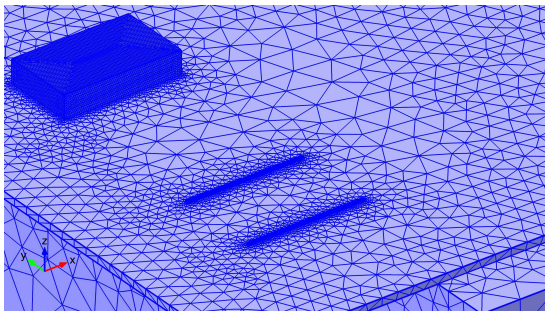
(b) Temperaturverteilung



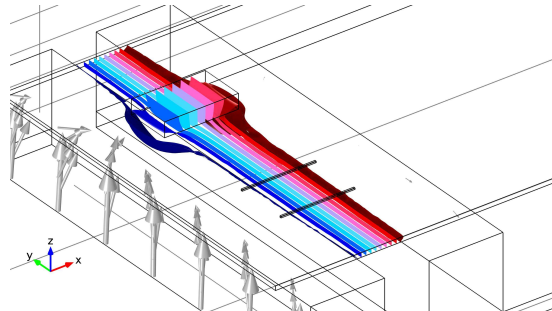
(c) tetraedisches Gitter für Simulation



(d) Detaillierte Temperaturverteilung an Probe und Referenz



(e) detailliertes Gitter mit Probe und 2 Referenzen



(f) Isothermenflächen an Probe und Referenz

Abbildung D1.: Temperaturdifferenz an der Probe

## E. Die Seebeckmikrosonde

### E.1. Herleitung der Gleichung für die Auswertung der Seebeckmikrosonde

Das Messsignal setzt sich wie folgt zusammen:

$$U_{\text{CuCu}} = (\alpha - \alpha_{\text{CuCu}})(T_1 - T_0)$$

$$U_{\text{CuNi}} = (\alpha - \alpha_{\text{CuNi}})(T_1 - T_0)$$

Division der Gleichungen führt auf:

$$\frac{U_{\text{CuNi}}}{U_{\text{CuCu}}} = \frac{(\alpha - \alpha_{\text{CuNi}})}{(\alpha - \alpha_{\text{CuCu}})}$$

$$\alpha (U_{\text{CuNi}} - U_{\text{CuCu}}) = U_{\text{CuNi}}\alpha_{\text{CuCu}} - U_{\text{CuCu}}\alpha_{\text{CuNi}}$$

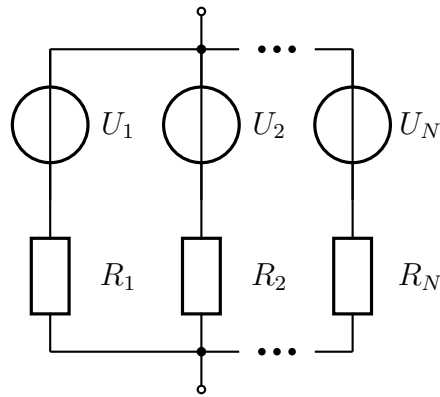
Durch das Addieren einer Null lässt sich der rechte Teil der Gleichung besser zusammenfassen.

$$\begin{aligned} \alpha (U_{\text{CuNi}} - U_{\text{CuCu}}) &= U_{\text{CuCu}}\alpha_{\text{CuCu}} - U_{\text{CuCu}}\alpha_{\text{CuNi}} - U_{\text{CuCu}}\alpha_{\text{CuCu}} + U_{\text{CuNi}}\alpha_{\text{CuCu}} \\ &= U_{\text{CuCu}}(\alpha_{\text{CuCu}} - \alpha_{\text{CuNi}}) + \alpha_{\text{CuCu}}(U_{\text{CuNi}} - U_{\text{CuCu}}) \\ \alpha &= \frac{U_{\text{CuCu}}}{U_{\text{CuCu}} - U_{\text{CuNi}}}(\alpha_{\text{CuCu}} - \alpha_{\text{CuNi}}) + \alpha_{\text{CuCu}} \end{aligned}$$

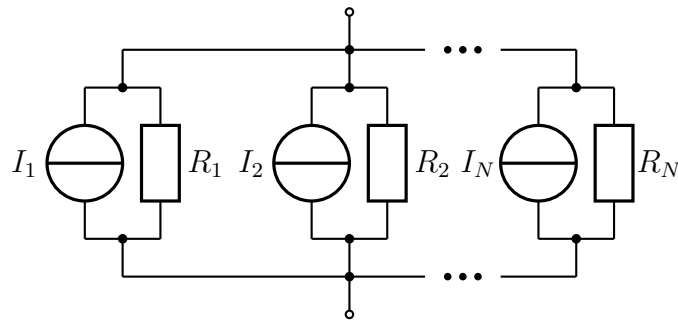
### E.2. Die Messsignalverfälschung durch die Messspitze

Die Messspitze misst mehrere Spannungsquellen parallel, weil die Spitze wesentlich breiter ist, als die Längenskala auf der sich einzelne Materialeigenschaften ändern. Es gibt  $N$  Spannungsquellen und  $N$  Widerstände. Mit Hilfe des Thévenin-Theorems werden die Spannungsquellen in Stromquellen transformiert.

$$I_i = \frac{U_i}{R_i} \tag{E.1}$$



**Abbildung E1.:** Parallel geschaltete Spannungsquellen mit Widerständen



**Abbildung E2.:** Transformation der Spannungsquellen in Stromquellen

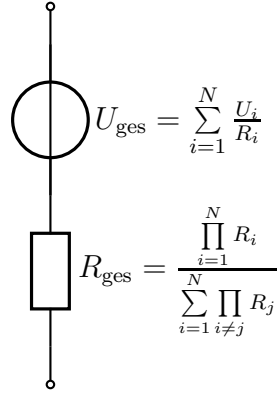
Die parallelen Stromquellen und Widerstände werden zu einer Stromquelle  $I_{\text{ges}}$  und einem Widerstand zusammengefasst.

$$I_{\text{ges}} = \sum_{i=1}^N \frac{U_i}{R_i} \quad (\text{E.2})$$

$$R_{\text{ges}} = \frac{\prod_{i=1}^N R_i}{\sum_{i=1}^N \prod_{i \neq j} R_j} \quad (\text{E.3})$$

Die Rücktransformation der zusammengefassten Stromquellen in eine Spannungs-





**Abbildung E3.:** Zusammenfassen je eine Stromquelle und einen Widerstand, anschließend Rücktransformation in eine Spannungsquelle

quelle liefert das Messsignal.

$$U = R \cdot I \quad (\text{E.4})$$

$$= \frac{\prod_{i=1}^N R_i}{\sum_{i=1}^N \prod_{i \neq j} R_j} \cdot \sum_{i=1}^N \frac{U_i}{R_i} \quad (\text{E.5})$$

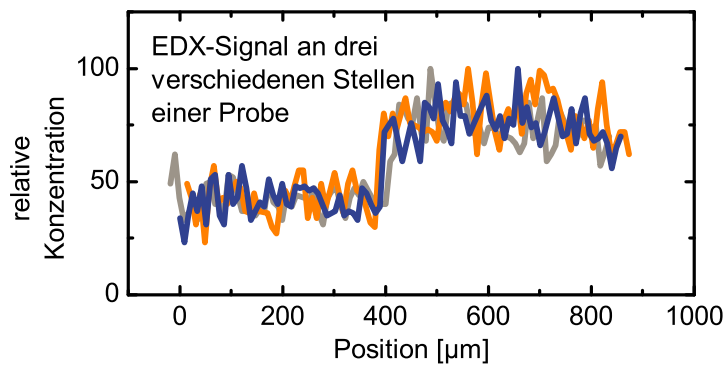
$$= \frac{\sum_{i=1}^N U_i \prod_{i \neq j} R_j}{\sum_{i=1}^N \prod_{i \neq j} R_j} \quad (\text{E.6})$$

Der elektrische Widerstand  $R_j$  wird mit  $\frac{l}{\sigma A}$  substituiert. Da die elektrische Leitfähigkeit mit der Ladungsträgerdichte  $c$  und der Ladungsträgermobilität  $\mu$  verknüpft ist folgt:

$$U = \frac{\sum_{i=1}^N U_i \prod_{i \neq j} \frac{l_j}{e_0 \mu_j c_j A_j}}{\sum_{i=1}^N \prod_{i \neq j} \frac{l_j}{e_0 \mu_j c_j A_j}} \quad (\text{E.7})$$

## F. EDX-Reproduzierbarkeit

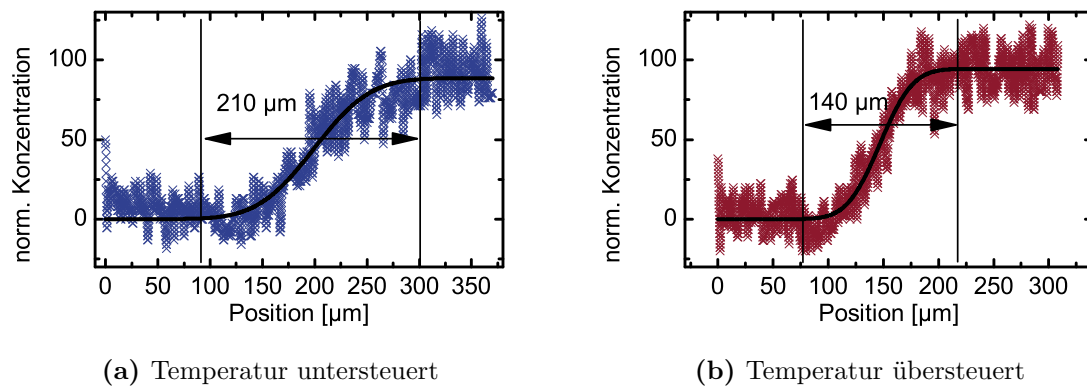
Abbildung F1 zeigt drei verschiedene EDX-Messungen an einer Probe an verschiedenen Stellen des p-n Übergangs. Die x-Achsen wurden so gegeneinander verschoben, dass sich der p-n Übergang etwa an der gleichen Stelle befindet, sodass man sehr gut die Übergangsbreiten vergleichen kann. Die Messungen zeigen den gleichen qualitativen Verlauf und sollen als Beleg dafür verstanden werden, dass eine Messung repräsentativ für die gesamte Probe stehen kann.



**Abbildung F1.:** Die Abbildung zeigt drei gemessene EDX-Signale einer Probe. Die Messungen sind an verschiedenen Positionen entlang des p-n Übergangs aufgenommen worden, und sind als Maß für die Reproduzierbarkeit des Messsignals zu verstehen. Das dargestellte Signal entspricht dem Detektorsignal und enthält neben dem Phosphorsignal das zusätzliche Untergrundrauschen.

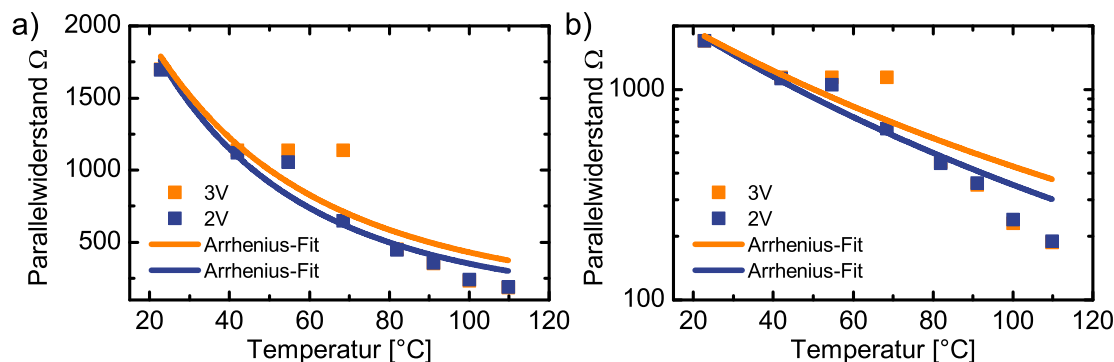
## G. EDX-Aufnahmen

Abbildung G2 zeigt die Verteilung des Phosphors entlang eines p-n Übergangs. Die Übergangsbreiten werden mit  $210\text{ }\mu\text{m}$  für und  $140\text{ }\mu\text{m}$  abgeschätzt. Die Größenordnungen sind vergleichbar mit den Ergebnissen auf Seite 105.



**Abbildung G2.:** Energiedispersive Röntgenspektroskopie zur Bestimmung des lokalen Phosphoranteils. a) Der p-n Übergang wurde während des Sinterns gekühlt. b) Der p-n Übergang wurde während des Sinterns geheizt.

## H. Temperaturabhängigkeit der Parallelwiderstände



**Abbildung H1.:** Temperaturabhängigkeit des Parallelwiderstands in linearer und logarithmischer Auftragung. Die Messung wurde von Ruben Chavez im Rahmen seiner Doktorarbeit durchgeführt.

Bei verschiedenen Temperaturen wurden Strom-Spannungskennlinien aufgenommen. Durch lineare Interpolation auf dem Intervall  $-2$  bis  $0$  V und  $-3$  bis  $0$  V wird der Widerstand (Serien und Parallelwiderstand) ermittelt. Der Einfluss des Serienwiderstands wird als vernachlässigbar angesehen.

Die Abbildung zeigt, dass der Parallelwiderstand mit steigender Temperatur exponentiell fällt. Die Daten lassen sich mit  $R_{S1,S2}(T) = R_0 e^{\frac{E}{k_B(T \pm \frac{\Delta T}{2})}}$  fiten. Insbesondere in Abbildung b) zeigt sich jedoch, dass der Fit ab einer Temperatur von  $80^{\circ}\text{C}$  von den Messpunkten abweicht, weswegen eine genauere Interpretation mit einem doppel-exponentiellen Fit vorgenommen werden sollte.